Dr. Karl Czechowski.

Untersuchungen in der Triphenylmethanreihe.

Untersuchungen

in

der Triphenylmethanreihe.

INAUGURAL-DISSERTATION,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Karl Czechowski

aus Granowo (Posen).

ACAD. LUGD BAT. BIBL

Freiburg (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei

1913

Drogiemu Stryjowi

i

kochającej Matce

pracę tę poświęcam.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545312_0069

Die vorliegende Arbeit wurde im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz während der Zeit vom Juli 1911 bis zum Dezember 1912 auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki für die Anregung zu dieser Arbeit, für seine bereitwillige Unterstützung sowie für das mir stets bewiesene Wohlwollen und Interesse meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

EINLEITUNG.

Bei der Untersuchung kompliziert gebauter Körperklassen besteht seit langem das Bestreben, die betreffenden Stammkörper, d. h. die offene Kette oder den Ring, als deren Substitutionsprodukte die fraglichen Verbindungen erscheinen, darzustellen und zu studieren.

Jeder Chemiker weiß, welch große Dienste dieses Verfahren z. B. bei der Konstitutionsermittlung der Krappfarbstoffe geleistet hat. Erst nachdem es Graebe und Liebermann gelungen war, das Alizarin (Krapprot) durch Destillation über glühenden Zinkstaub in Anthracen überzuführen [1], durfte dieser Kohlenwasserstoff als Stammkörper des Alizarins betrachtet werden, während bis dahin das Naphthalin als Muttersubstanz der Krappfarbstoffe galt.

Indem Graebe und Liebermann bei den hieran anschließenden Versuchen nunmehr vom Anthracen ausgingen, gelang es ihnen bald, nicht nur die Konstitution des Alizarins zu ermitteln, sondern auch dessen Synthese auf verschiedenen Wegen durchzuführen. So hat recht eigentlich die Ermittlung des Stammkörpers der Krappfarbstoffe (Alizarin und seiner Begleiter) nicht nur zu ihrer wissenschaftlichen Erkenntnis geführt, sondern auch ihre hochwichtige industrielle Darstellung ermöglicht.

[1] Ber. **1**, 49 (1868).

Ein weiteres Beispiel: die Fuchsinfarbstoffe. Hier lagen die Verhältnisse etwas anders.

Nachdem Emanuel Verguin im Jahre 1859 Fuchsin, wenn auch in sehr unreinem Zustande, dargestellt hatte und hierauf von verschiedenen Chemikern eine große Fülle damit verwandter Farbstoffe aufgefunden worden war, beschäftigten sich zwanzig Jahre hindurch wissenschaftliche und technische Forscher ersten Ranges damit, die Konstitution des Fuchsins aufzuklären, jedoch erfolglos. Dies gelang erst Emil und Otto Fischer[1] im Jahre 1878, indem sie Paraleukanilin, ein nächst niederes Homologon des Leukanilins, diazotierten und die Diazoverbindung mit Alkohol kochten. Hierbei kamen sie zum Stammkohlenwasserstoff der Körperklasse, den sie als identisch mit dem Triphenylmethan erkannten, und nun erst war es möglich, die Konstitution nicht nur des Fuchsins, sondern auch die der verwandten Farbstoffgruppen (Aurine, Phthaleïne u. s. w.) zu verstehen und dieses Gebiet systematisch weiter auszubauen.

So wertvoll sich demnach die Erkennung und das Studium der einfachsten Stammkörper erwiesen hat immer erweisen wird, genügt es doch zu einem vollen Verständnis der betreffenden Körperklasse oft noch nicht. Die Reaktionen des Alizarins, um auf dieses Beispiel wieder zurückzukommen, wären gewiß viel weniger und schwerer aufzuklären gewesen, wenn man nicht in der Lage gewesen wäre, das zwischen dem Anthracen und dem Alizarin stehende Anthrachinon, das Chromogen des Alizarins, vorher oder zugleich in analoger Weise zu studieren. Auch hier zeigt sich in der historischen Entwicklung unserer theoretischen Kenntnisse

[1] Ber. **11**, 1906 (1878) und Ann. **194**, 271 (1878).

über die Krapp- und die Triphenylmethanfarbstoffe ein analoger Unterschied, wie hinsichtlich der Entdeckung ihrer Stammkörper :

Während die Synthese des Alizarins erst gelang, nachdem Anthracen als dessen Muttersubstanz erkannt war, ist das spezielle Chromogen des Fuchsins, das Fuchsonimin,

bis heute noch nicht erhalten worden, und das p-Fuchson,

das Chromogen der Oxytriphenylmethanfarbstoffe, erst seit wenigen Jahren.

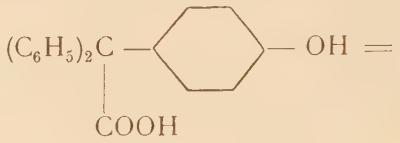
Theoretisch ist aber das Fuchsonimin als « Chinonimin » des p-Fuchsons aufzufassen ; so daß, wie Baeyer und Villiger [1] mit Recht hervorgehoben haben, letzteres als die chromogene Muttersubstanz aller Triphenylcarbinolfarbstoffe betrachtet werden kann.

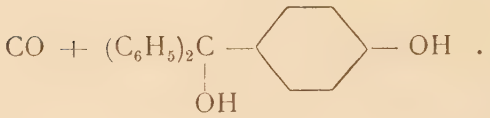
Die erste Synthese des p-Fuchsons oder Diphenylchinomethans ist von Bistrzycki und Herbst [2] im Jahre 1903 ausgeführt worden.

Sie gingen von der p-Oxytriphenylessigsäure aus, die sich durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenol leicht erhalten läßt [3]. Löst man die p-Oxysäure in konzentrierter Schwefelsäure, so spaltet sie schon bei Zimmertemperatur fast quantitativ Kohlenoxyd ab,

[1] Ber. **37,** 2856 und 3209 (1904).
[2] Bistrzycki und Herbst, Ber. **36,** 3558 (1903).
[3] Bistrzycki und Nowakowski, Ber. **34,** 3063 (1901).

und beim Eingießen dieser Lösung in Wasser scheidet sich p-Oxytriphenylcarbinol aus [1]:





Dieses läßt sich mit Methyljodid und Ätzkali in einen Dimethyläther (I) verwandeln, der beim Kochen mit Essigsäureanhydrid und Digerieren des Reaktionsproduktes mit Wasser in p-Methoxytriphenylcarbinol (II) übergeht. Wird in eine ätherische Lösung des letzteren trockener Chlorwasserstoff eingeleitet, so bildet sich fast quantitativ p-Methoxytriphenylchlormethan (III), das beim Erhitzen auf 180° bis 200° Methylchlorid abspaltet und Diphenylchinonmethan (IV) liefert:

I. $(C_6H_5)_2C(OCH_3).C_6H_4.OCH_3$

II. $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.OCH_3$

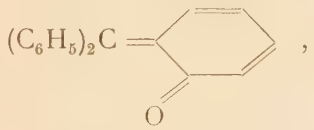
III. $(C_6H_5)_2C(Cl).C_6H_4.OCH_3$

IV. $(C_6H_5)_2C:C_6H_4:O$

[1] Bistrzycki und Herbst, Ber. **34,** 3073 (1901); vergl. Bistrzycki und v. Siemiradzki, ebenda **39,** 63 (1906).

Einige Monate darauf teilten Baeyer und Villiger [1] sowie Auwers und Schröter [2] mit, daß das Diphenylchinomethan aus dem p-Oxytriphenylcarbinol durch direkte Wasserabspaltung bei höherer Temperatur erhalten werden kann. Auf weitere Methoden zur Darstellung des p-Fuchsons [3] soll an dieser Stelle nicht eingegangen werden.

Seither ist das p-Fuchson sowohl für sich, wie auch in seinen Beziehungen zu den Triphenylcarbinolfarbstoffen vielfach studiert worden, und öfters bereits ist der Versuch gemacht worden, das isomere und theoretisch gleichfalls recht interessante o-Fuchson,



oder wenigstens ihm nahestehende Derivate zu erhalten — leider immer erfolglos.

Vergegenwärtigt man sich aber, daß die Darstellung des einfachsten o-Chinons auch erst nach langen Bemühungen zahlreicher Forscher im Jahre 1904 Willstätter gelungen ist [4], während p-Chinon schon seit dem Jahre 1838 bekannt ist [5], so braucht man die Hoffnung durchaus nicht aufzugeben, daß auch die Synthese des o-Fuchsons noch gelingen wird. Diese Hoffnung erscheint um so gerechtfertigter, als einige o-Chinomethanabkömmlinge bereits bekannt sind, z. B.

[1] Ber. **36,** 2333 (1903).

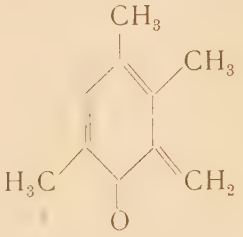
[2] Ebenda 3253.

[3] Vergl. Graf Rostworowski, Diss., Freiburg (Schweiz), 1911, S. 27 ff.

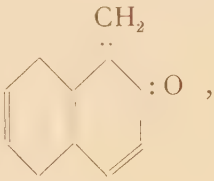
[4] Ber. **37,** 4744 (1904).

[5] Woskresensky, Berz. Jahres.-Ber. **19,** 407.

das sogenannte o-Isodurylenchinon von Zincke und Hohorst[1],



und das 1.2-Naphthomethylenchinon,

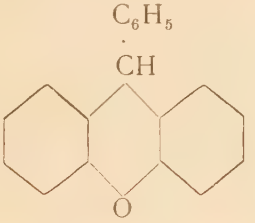


von Fries und Hübner[2].

Man sollte meinen, daß das gesuchte o-Fuchson aus dem o-Oxytriphenylcarbinol von Baeyer und Diehl durch direkte Anhydrisierung zu erhalten sein müßte. Allein Baeyer sagt hierüber[3]: « Es gelang auch nicht beim Erhitzen der Substanz (o-Oxytriphenylcarbinol) eine dem Fuchson entsprechende Verbindung darzustellen. Beim längeren Erhitzen bis zum Schmelzpunkte tritt zwar Wasserabspaltung unter Bräunung ein, indessen konnte aus dem Produkt nichts Charakteristisches isoliert werden. Thionylchlorid wirkt lebhaft ein ; nach dem Verjagen des Überschusses bleibt eine braune Masse zurück, die sich ähnlich verhielt wie die durch Erhitzen erhaltene. »

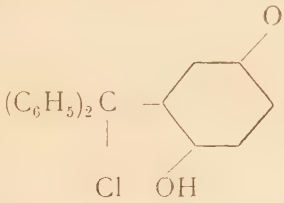
[1] Ann. **353,** 368 (1907).
[2] Ber. **39,** 446 (1906).
[3] Ann. **354,** 167 (1907).

In derselben Abhandlung (S. 170) teilt Baeyer weiter mit, daß — nach Versuchen von Diehl [1] — das o-Oxytriphenylcarbinol bei starkem Erhitzen oder bei der Destillation (zweckmäßig im Vakuum) unter Wasserabspaltung in 9-Phenylxanthen,



übergeht, also eine ebenso unerwartete wie interessante Umwandlung erleidet.

Auch das 2.5-Dioxytriphenylcarbinol ergab kein o-Oxyfuchson. Wenigstens beschreibt Baeyer ein solches nicht, sondern nimmt nur dessen vorübergehende Existenz an. Er sagt nämlich [2], daß die ätherische Lösung des farblosen Carbinolchlorides von der Formel

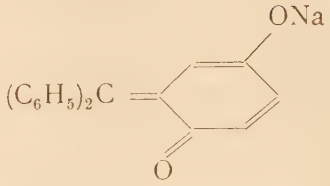


« durch Alkalien vorübergehend blau gefärbt wird, weil das Chlor zunächst nicht durch Hydroxyl ersetzt wird, sondern dem ortho-ständigen Hydroxyl ein Wasserstoffatom unter Bildung eines o-Methylenchinons entzieht. »

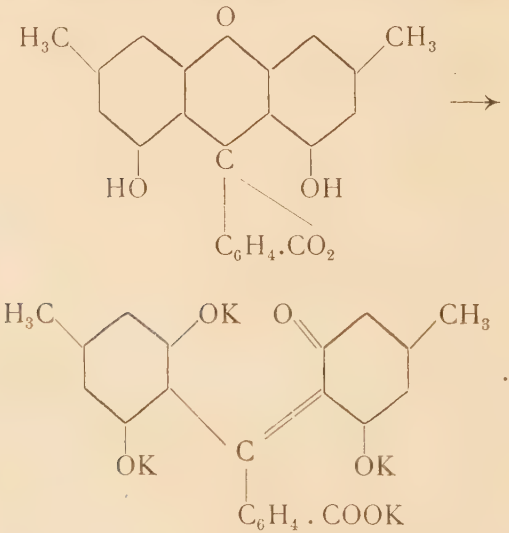
[1] Dissertation, München, 1906; vergl. auch Kauffmann und Pannwitz, Ber. **43,** 1207 (1910).

[2] Ann. **372,** 84 (1910).

Das dem Natriumsalz



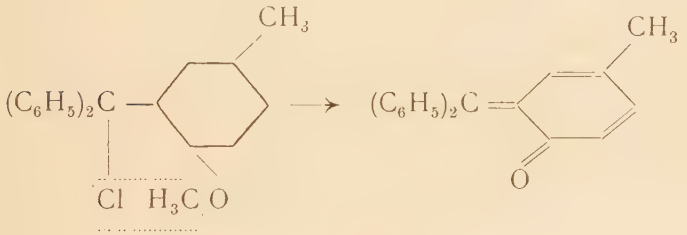
entsprechende freie Oxy-o-fuchson hat Baeyer nicht erhalten, doch erklärt er an anderer Stelle (l. c. S. 97) : « Da die Existenz von derartigen orthochinoiden Substanzen durch die Untersuchung über das α-(oder vic-) Orcinphthaleïn Richard Meyers [1] mit Sicherheit nachgewiesen ist, steht dieser Annahme (eines Ortho-chinoids) meines Erachtens nach nichts im Wege », und formuliert (S. 122–123) die Bildung eines violetten Tetrakaliumsalzes aus dem vic-Orcinphthaleïn folgendermaßen :



[1] Ber. **29**, 2627 (1996).

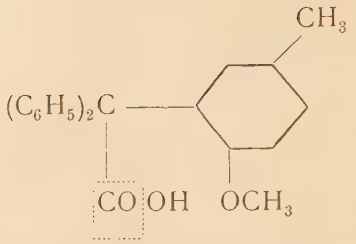
Das freie o-Fuchsonderivat ist auch in diesem Falle nicht isolierbar, sodaß allem Anschein nach die o-Fuchsone noch viel schwerer zu fassen sind als die p-Fuchsone.

Die im hiesigen Laboratorium gesammelten Erfahrungen stehen damit im Einklang. Von ihnen sei nur erwähnt, daß Bistrzycki und Graf Rostworowski[1] versucht haben, daß 2-Methoxy-5-methyltriphenylcarbinol in ein Chlorid überzuführen, um dieses dann durch Abspaltung von Methylchlorid in das entsprechende o-Fuchson zu verwandeln:

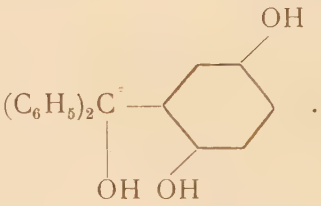


Dieses Carbinol selbst hatten sie dargestellt, indem sie Benzilsäure mit p-Tolylmethyläther mit Hilfe von Zinntetrachlorid in Benzollösung paarten und aus der entstandenen 2-Methoxy-5-methyltriphenylessigsäure vermittels konzentrierter Schwefelsäure Kohlenoxyd abspalteten:

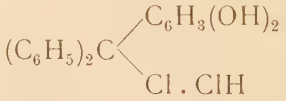
[1] Vergl. Graf Rostworowski, Diss. Freiburg (Schweiz), 1911, 57.



Allein das gewünschte Chlorid ließ sich auch nicht annähernd rein erhalten. Wurde in eine Lösung des Carbinols in absolutem Äther eine Stunde lang trockenes Salzsäuregas eingeleitet, so trat allerdings eine Reaktion ein, daran erkennbar, daß sich die Lösung erst rot, dann braun und endlich tief grün färbte, in Übereinstimmung mit einer Beobachtung Baeyers [1] bei dem oben (S. 13) erwähnten Hydrochinonbenzeïn (2.5-Dioxytriphenylcarbinol)



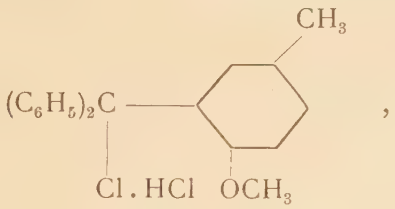
Die grüne Verbindung des letzteren ist nach Baeyer offenbar das Hydrochlorid des Carbinolchlorides.



Es löst sich in salzsäurefreiem Äther farblos, weil dadurch der Chlorwasserstoff abgespalten wird.

[1] Ann. **372,** 84 (1910).

Wurde nun die ätherische Lösung des Chlorides von Bistrzycki und Rostworowski, die vermutlich ebenfalls ein Chlorwasserstoffadditionsprodukt,



enthielt, im Vakuum über Paraffin und Natronkalk verdunstet, so hinterblieben zwar farblose Täfelchen, die aber unscharf schmolzen und, aus Ligroin mit aller Vorsicht umkrystallisiert, einen viel zu geringen Chlorgehalt aufwiesen, nämlich 2,11 % statt 10,99 % Cl, sodaß auf die geplante Abspaltung von Methylchlorid verzichtet werden mußte.

Es erschien nun recht erwünscht festzustellen, ob sich analoge Carbinolchloride gewinnen und eventuell durch Abspaltung von Methylchlorid in o-Fuchson-Abkömmlinge umwandeln ließen. Dieses Ziel verfolgt die vorliegende Arbeit. Chloride der gewünschten Art wurden zwar annähernd und selbst ganz rein erhalten, o-Fuchsonkörper jedoch nicht. Daher besteht das bisherige Ergebnis der nachfolgend beschriebenen Experimentaluntersuchung nur in einer Erweiterung unserer Kenntnisse über Methoxy- und Äthoxyderivate von Triphenyl-essigsäuren, -carbinolen und -methanen. Mit Rücksicht auf letztere beiden Körperklassen, die auch von anderer Seite mehrfach bearbeitet worden sind, gebe ich zunächst eine Übersicht über die mir bekannten, von anderen Forschern hergestellten Glieder

dieser Gruppen sowie über die Oxytriphenylcarbinole und -methane.

Substitutionsprodukte derselben, z. B. alkylierte oder halogenierte Oxytriphenylcarbinole, sollen dabei nicht berücksichtigt werden.

I. Oxytriphenylcarbinole (Oxytritanole [1]).

2-Oxytritanol, Schmp. 140°. Aus Salicylsäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid: Baeyer und Diehl, Ann. **354,** 167 (1907); oder aus Salol, oder aus Salicylresorcin: Hugo Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 774 (1912).

3-Oxytritanol, Schmelzp. 147–148°. Aus m-Oxybenzoesäuremethylester und Phenylmagnesiumbromid: Baeyer und Diehl, Ann. **354,** 170 (1907).

4-Oxytritanol. Schmp. 138–139° (143–144°). Aus 4-Oxy-triphenylessigsäure durch Kohlenoxydabspaltung: Bistrzycki und Herbst, **34,** 3073 (1901), **35,** 3134 (1902) und **36,** 3571 (1903). Aus Diphenyl-4-anisylcarbinol durch Entmethylierung mit Essigsäure + Schwefelsäure: Baeyer und Villiger, Ber. **36,** 2791 (1903).

2.4-Dioxytritanol. Schmp. 124°. Aus Benzoresorcin und Phenylmagnesiumbromid: Baeyer und Diehl, Ann. **372,** 86 (1910).

2.5-Dioxytritanol. Schmp. 136° ohne Krystallbenzol, 110° mit ½ Mol. Krystallbenzol. Aus Gentisinsäureäthylester (nach Grignard): Baeyer und Diehl, Ann. **372,** 82 (1910).

[1] Tritan = Triphenylmethan, Tritanol = Triphenylcarbinol, vergl. H. v. Liebig, Journ. f. pr. Ch. [2], **72,** 115, Anm. 4 (1905).

3.4-Dioxytritanol. Schmp. ? Aus Diphenyldichlormethan + Brenzcatechin: Franz Sachs und Thonet, Ber. **37,** 3329 (1904).

2.4′-Dioxytritanol. Schmp. 143°. Aus 2,4′-Dioxybenzophenon und Phenylmagnesiumbromid: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 774 (1912).

3.3′-Dioxytritanol. Schmp. ? Aus 3.3′-Dioxybenzophenon, Brombenzol und Magnesium: Baeyer, Ann. **354,** 182 (1907).

3.4′-Dioxytritanol. Schmp. 155–160°. Aus 3.4′-Dioxybenzophenon, Brombenzol und Magnesium: Baeyer, Ann. **354,** 179 (1907).

4.4′-Dioxytritanol (Benzaurin); vrgl. Beilstein II, 1115. Auch durch Entmethylierung des 4.4′-Dimethoxytritanols: Baeyer und Villiger, Ber. **36,** 2791 (1903).

II. Oxytriphenylmethane (Oxytritane).

2-Oxytritan. Schmp. 124°. Aus o-Aminotriphenylmethan: O. Fischer und Fränkel, Ann. **241,** 367 (1887). Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: Baeyer und Diehl, Ann. **354,** 169 (1907), oder durch Entalkylierung von 2-Alkoxytritan: H. v. Liebig und Keim, J. pr. Ch. [2] **76,** 276 (1907); Ann. **360,** 217 1908).

3-Oxytritan. Schmp. 106°. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: Baeyer und Diehl, Ann. **354,** 171 (1907).

4-Oxytritan. Schmp. 110°. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: Bistrzycki und Herbst, Ber. **35,** 3137 (1902).

4.4′-Dioxytritan. Schmp. 161°. Vrgl. Beilstein II, 1003 und Ergbd. II, 609, sowie Zincke und Wollenberg, Ann. **363,** 268 (1908).

4.4′.4″-Trioxytritan (Leukaurin) Schmp. ? Vrgl. Beilstein II, 1028.

2.4.2′.4′-Tetraoxytritan. Schmp. 171°. Vrgl. Beilstein II, 1038.

2.5.2′.5′-Tetraoxytritan. Schmp. ? Aus Benzaldehyd + Hydrochinon: Schorygin, Zentralbl. **1908,** I, 823.

3.4.5.3′.4′.5′-Hexaoxytritan (Hydropyrogallolbenzeïn). Vrgl. Beilstein II, 1043.

III. Methoxytriphenylcarbinole (Methoxytritanole).

2-Methoxytritanol. Schmp. 128°. 1. Durch Methylieren von o-Oxytriphenylcarbinol mit Dimethylsulfat, oder

2. durch Einwirkung von o-Jodanisol-magnesium auf Benzophenon: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 769 (1912).

3. Aus Brombenzolmagnesium und Methylsalicylsäuremethylester: Baeyer und Diehl, Ann. **354,** 168 (1907).

4. Durch Entcarbonylierung von o-Methoxy-triphenylessigsäure: H. v. Liebig und Keim, J. f. pr. Ch. [2] **76,** 276, 368 (1907); Ann. **360,** 213 (1908).

3-Methoxytritanol. Schmp. 88°. Aus m-Methoxybenzoesäureester und Brombenzolmagnesium: Baeyer und Diehl, Ann. **354,** 167 (1907).

4-Methoxytritanol. Schmp. 84°. 1. Aus Anissäuremethylester und Brombenzolmagnesium: Baeyer und Villiger, Ber. **35,** 3027 (1902); **36,** 2789 (1903).

2. Aus p-Oxytriphenylcarbinol-dimethyläther durch Kochen mit Acetanhydrid: Bistrzycki und Herbst, Ber. **35,** 3137 (1902).

3. Aus p-Methoxytriphenylessigsäure durch CO-Abspaltung: Hans Schmitz, Diss. Freiburg (Schweiz), S. 50 (1906).

4. Aus p-Methoxybenzophenon und Brombenzolmagnesium: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 771 (1912).

2,4-Dimethoxytritanol. Schmp. 138° (135°). Aus der entsprechenden Tritancarbonsäure durch Kohlenoxydabspaltung: Kohlhaas, Diss. S. 12 u. 27, Marburg, 1905, oder aus Dimethoxybenzophenon und Brombenzol: H. Kauffmann und Pannwitz, Ann. **344,** 46 oder Ber. **43,** 1211 (1910).

2.5-Dimethoxytritanol. Schmp. 141–142°. Aus Benzoylhydrochinondimethyläther und Magnesiumbrombenzol: Kauffmann und Grombach, Ber. **38,** 800 (1905); Ann. **344,** 62 (1905). Ferner: S. 36 dieser Diss.

3.4-Dimethoxytritanol. Schmp. 151,5°. 1. Aus 3,4-Dimethoxybenzophenon und Brombenzolmagnesium: Franz Sachs und R. Thonet, Ber. **37,** 3333 (1904).

2. Aus der entsprechenden Carbonsäure durch Kohlenoxydabspaltung: Graf Rostworowski, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 51 (1911).

2.2'-Dimethoxytritanol. Schmp. 115°. Aus Benzoesäuremethylester und o-Jodanisolmagnesium: Baeyer und Diehl, Ann. **354,** 181 (1907).

2.4'-Dimethoxytritanol. Schmp. 115°. Aus p-Methoxybenzophenon und o-Jodanisolmagnesium: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 772 (1912).

3.3'-Dimethoxytritanol. Schmp. 82–83°. Aus Benzoesäuremethylester und m-Jodanisolmagnesium: Baeyer und Diehl, Ann. **354,** 182 (1907).

4.4'-Dimethoxytritanol. Schmp. 76-77°. 1. Aus p-Methoxybenzophenon und p-Jodanisolmagnesium: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 772 (1912).

2. Aus Dianisylphenylmethan durch Oxydation: Baeyer und Villiger, Ber. **36,** 2788 (1903).

2.3.4-Trimethoxytritanol. Schmp. 140,5–141,5°. Aus der entsprechenden Carbonsäure durch Entcarbonylierung: Graf Rostworowski, Dissertation, Freiburg (Schweiz), S. 62 (1911).

2.2′.4′-Trimethoxytritanol. Schmp. 119°. Aus 2,4-Dimethoxybenzophenon und o-Jodanisolmagnesium: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 773 (1912).

2.2′.2″-Trimethoxytritanol. Schmp. 181°. Aus o-Anissäuremethylester und o-Jodanisolmagnesium: Baeyer und Villiger, Ber. **35,** 3025 (1902).

2.2′.4″-Trimethoxytritanol. Schmp. 109–110°. Aus p-Anissäuremethylester, o-Jodanisol und Magnesium: Baeyer und Villiger, Ber. **35,** 3027 (1902).

3.3′.3″-Trimethoxytritanol. Schmp. 119,5°. Aus m-Anissäuremethylester, m-Jodanisol und Magnesium: Baeyer und Villiger, Ber. **35,** 3026 (1902).

4.4′.4″-Trimethoxytritanol. Schmp. 83,5–84°. Aus Trianisylmethan durch Oxydation: Baeyer und Villiger, Ber. **35,** 1198 (1902).

2.5.2′.5′-Tetramethoxytritanol. Schmp. 120°. Aus Jodhydrochinon-dimethyläther, Magnesium und Dimethoxybenzophenon: H. Kauffmann und Fritz, Ber. **41,** 4424 (1908).

2.5.2′.5′.2″.5″-Hexamethoxytritanol. Schmp. 136°. Aus Jodhydrochinondimethyläther, Magnesium und Tetramethoxybenzophenon: H. Kauffmann und Fritz, Ber. **41,** 4426 (1908).

IV. Methoxytriphenylmethane (Methoxytritane).

2-Methoxytritan. Schmp. 114°. 1. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: Baeyer und Diehl,

Ann. **354,** 169 (1907); H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 770 (1912).

2. Durch Erhitzen von o-Methoxy-triphenylessigsäure: H. v. Liebig und Keim, J. f. pr. Ch. [2] **76,** 276 (1907); Ann. **360,** 215 (1908).

3-Methoxytritan. Schmp. 86°. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 771 (1912).

4-Methoxytritan. Schmp. 61° (64–65°). Durch Methylierung des entsprechenden Oxymethans: Bistrzycki und Herbst, Ber. **35,** 3137 (1902), oder durch Reduktion des entsprechenden Methoxycarbinols: Baeyer und Villiger, Ber. **36,** 2790 (1903).

2.4-Dimethoxytritan. Schmp. 124°. Aus der entsprechenden Tritancarbonsäure durch Kohlendioxyd-Abspaltung: Kohlhaas, Diss. S. 12 u. 26, Marburg, 1905, oder durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **43,** 1211 (1910).

2.5-Dimethoxytritan. Schmp. 104° und 84°. Durch Reduktion des Carbinols: H. Kauffmann und Pannwitz, Ann. **344,** 64 (1905) und Ber. **38,** 2705 (1905).

3.4-Dimethoxytritan. Schmp. 110,5°. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: H. Kauffmann u. Pannwitz, Ber. **45,** 773 (1912) u. Ber. **37,** 3333 (1904).

2.2′-Dimethoxytritan. Schmp. 106°. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: Baeyer und Diehl, Ann. **354,** 181 (1907).

2.4′-Dimethoxytritan. Schmp. 94°. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 772 (1912).

4.4′-Dimethoxytritan. Schmp. 100–100,5°. Aus Benzaldehyd + Anisol: Baeyer und Villiger, Ber. **35,** 1200 (1902).

2.2′.4′-Trimethoxytritan. Schmp. 118°. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 773 (1912).

4.4′.4″-Trimethoxytritan. Schmp. 45-47°. 2. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: H. Kauffmann und Pannwitz, Ber. **45,** 771 (1912).

1. Aus Anisaldehyd + Anisol mittels konzentrierter Schwefelsäure: Baeyer und Villiger, Ber. **35,** 1197 (1902).

2.5.2′.5′-Tetramethoxytitran. Schmp. 74°. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: H. Kauffmann und Fritz, Ber. **41,** 4425 (1908).

2.5.2′.5′.2″.5″-Hexamethoxytritan. Schmp. 151°. Durch Reduktion des entsprechenden Carbinols: H. Kauffmann und Fritz, Ber. **41,** 4426 (1908).

2.4.6.2′.4′.6′-Hexamethoxytritan. Schmp. 181–183°. Aus Benzaldehyd + Phloroglucintrimethyläther: v. Kostanecki und Lampe, Ber. **39,** 4019 (1906).

2.4.6.2′.4′.6′.3″.4″-Oktomethoxy-triphenylmethan. Schmp. 145–146°. Aus Veratrumaldehyd + Phloroglucintrimethyläther. v. Kostanecki und Lampe, Ber. **39,** 4020 (1906).

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien.

Die Benzilsäure wurde aus Benzaldehyd dargestellt, indem dieser zunächst in Benzoin und weiter in Benzil übergeführt wurde. Hierbei wurden die Vorschriften befolgt, die sich bei Levy und Bistrzycki [1] finden. Das Benzil wurde sodann nach dem Verfahren von Hans von Liebig [2] in Benzilsäure übergeführt.

Die p-Tolilsäure wurde aus p-Toluylaldehyd (bezogen von den « Fabriques de produits chimiques de Thann et de Mulhouse » in Mülhausen i. E.) nach der Vorschrift von Blaser [3], die sich auf die Angaben von Stierlin [4], Gattermann [5] und Gisiger [6] stützt, erhalten :

Eine Mischung von 50 g p-Toluylaldehyd mit 100 g gewöhnlichem Alkohol (von 96 Volumprozent) wird unter Zusatz einer Lösung von 10 g Cyankalium in 25 ccm Wasser 1 ½ bis 2 Stunden zum schwachen

[1] Anleitung zur Darstellung organ. Präparate, 4. Aufl. (1902), S. 160—163.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 1644 (1908).

[3] Diss. Freiburg (Schweiz) 1909, S. 19.

[4] Ber. **22,** 380 (1889).

[5] Ann. **347,** 364 (1906).

[6] Ber. **39,** 3589 (1906).

Sieden erhitzt. Um das Stoßen der Flüssigkeit zu verhindern, genügt es, einige Porzellanstückchen hinzuzufügen. Beim Abkühlen oder besonders beim Impfen mit einigen Kryställchen scheidet sich p-Toluoin (4.4'-Dimethylbenzoin) vom Schmelzpunkt 88° in gelb gefärbten Krystallen aus. Die Ausbeute an Rohprodukt belief sich auf 25 g. Nach einmaliger Krystallisation aus gewöhnlichem Alkohol betrug sie noch 22 g.

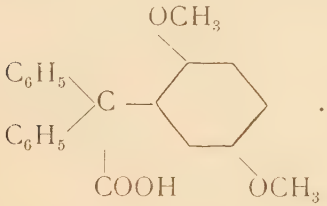
Um nun das p-Toluoin in p-Tolil überzuführen, werden 15 g des ersteren mit 35 g verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,3–1,35 auf dem siedenden Wasserbade 1 ½–2 Stunden lang erwärmt. Dann gießt man den Kolbeninhalt in kaltes Wasser, zerreibt das ausgeschiedene Tolil in einem Mörser mit verdünnter Natronlauge, um etwa gebildete Säure aufzunehmen, wäscht es aus und krystallisiert es aus Alkohol um. Die Ausbeute an Rohtolil betrug etwa 12 g.

Zur Umlagerung des Tolils in Tolilsäure hält man es in einem Kupferkolben von etwa 1 Liter Inhalt mit 10 %-iger Kalilauge (500 ccm auf 7–8 g Tolil) 18 bis 20 Stunden lang am Rückflußkühler in gelindem Sieden. Die alkoholische Lösung wird filtriert und kalt mit verdünnter Salzsäure übersättigt, wobei sich die Tolilsäure in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 131–134° abscheidet. Die so erhaltene Säure kann ohne weiteres zu den Kondensationen verwendet werden. Sie läßt sich zwar aus heißem Wasser krystallisieren, jedoch mit so großen Verlusten, daß darauf verzichtet wurde.

Die verwendeten Dimethyläther des Hydrochinons und des Resorcins entstammen der chemischen Fabrik von C. A. F. Kahlbaum (Berlin) und besaßen den richtigen Schmelzpunkt (55–56°) beziehungsweise Siedepunkt (214–115° unter Atmosphärendruck).

Kondensation von Benzilsäure mit Hydrochinondimethyläther:

2.5-Dimethoxytriphenylessigsäure,



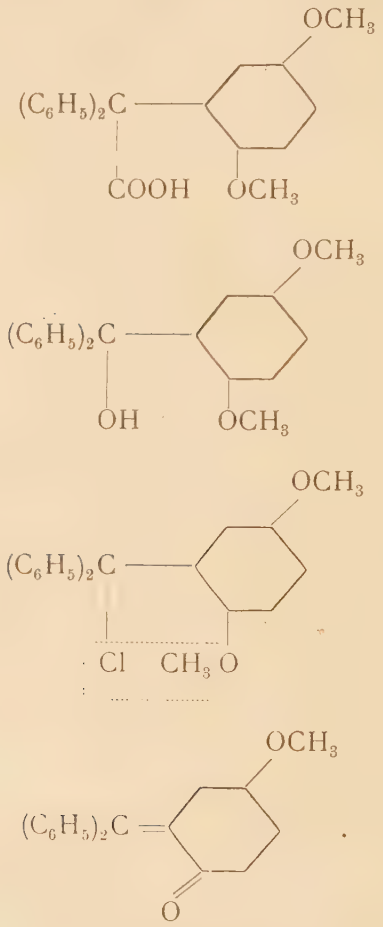
Von den Dimethyläthern der Dioxybenzole ist bisher nur das o-Isomere, das Veratrol, von Graf Rostworowski[1] mit Benzilsäure gepaart und die entstandene tertiäre Säure in das entsprechende Carbinol übergeführt worden. Das zugehörige Chinoid, das m-Methoxy-p-fuchson, ist bereits vorher von Bistrzycki und Tarczyński[2] aus m-Methoxy-p-oxy-triphenylessigsäure dargestellt worden.

Die Stellung der Methoxygruppen im Veratrol und Resorcindimethyläther ist eine solche, daß bei ihrer Kondensation mit Benzilsäure tertiäre Säuren zu erwarten waren, die zur Bildung von Ortho-fuchsonkörpern voraussichtlich nicht geeignet waren (vergl. S. 61–62). Dagegen war beim Hydrochinondimethyläther die Bildung einer o-methoxylierten tertiären Säure allein möglich, die aller Wahrscheinlichkeit nach bei der Entcarbonylierung ein o-Methoxycarbinol ergeben

[1] Graf Rostworowski, Diss. Freiburg (Schweiz), S. 47 ff. 1911.

[2] Tarczyński, Diss. Freiburg (Schweiz), S. 50 ff. (1904).

sollte, aus dem die Gewinnung eines Ortho-fuchsons zu erhoffen war:



In dieser Erwägung wurde zunächst der Hydrochinon-dimethyläther mit Benzilsäure gepaart.

Eine auf dem Wasserbade unter Rückfluß kochende Lösung von 18,4 g Benzilsäure (1 Mol.) und 10,4 g

Hydrochinon-dimethyläther (1 Mol.) in 120 ccm Benzol wird allmählich mit 21,6 g = 9,4 ccm wasserfreiem Zinntetrachlorid (1,1 Mol.) versetzt und das Reaktionsgemisch 20-25 Minuten lang auf dem Wasserbade in gelindem Sieden erhalten, wobei sich der Kolbeninhalt anfänglich hellgrün färbt, um am Ende der Reaktion in braungrün umzuschlagen. Das Gemisch wird nach dem Erkalten in einem Scheidetrichter erst mit stark verdünnter Salzsäure, dann mit reinem Wasser wiederholt ausgeschüttelt, um das Zinntetrachlorid zu entfernen. Der zurückbleibenden Benzolschicht wird durch verdünnte, etwa 6–10 %-ige Sodalösung von 40–50° die entstandene tertiäre Säure entzogen. Die beiden Schichten werden getrennt und die Sodalösung nach dem Filtrieren und Erkalten mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Die Säure fällt in weißen Flocken aus. Sie wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet. Die so gewonnene rohe Säure wog 20 g während die Theorie 24 g verlangt. Zur Reinigung wurde sie in Aceton, in dem sie leicht löslich ist, gelöst ; auf Zusatz von einigen Tropfen heißen Wassers krystallisiert sie in farblosen, mikroskopischen Prismen aus. Die abermals aus Aceton + Wasser und hierauf aus Methylalkohol krystallisierte Säure, schmilzt, rasch erhitzt, bei 191–192°, erweicht aber schon lange vorher. In der Meinung, daß das Erweichen auf die Anwesenheit von Verunreinigungen zurückzuführen wäre, wurde die Säure erst durch das Ammoniumsalz gereinigt (das aus der ammoniakalischen Lösung der Säure auf Zusatz von Salmiaklösung ausfällt), hierauf aus Methylalkohol und endlich aus Chloroform + Petroläther krystallisiert ; der Schmelzpunkt wurde aber nicht erheblich schärfer, sank sogar um einige Grade. Man darf daher annehmen, daß das Erweichen vor dem Schmelzen

auf eine geringe Abspaltung von Kohlendioxyd zurückzuführen ist. Hierfür spricht, daß eine reichliche Gasentwicklung in der geschmolzenen Masse schon einige Grade oberhalb des Schmelzpunktes (um 200°) deutlich sichtbar ist. Der Erhitzungsrückstand erwies sich als Dimethoxytriphenylmethan (S. 47). Aus Chloroform krystallisiert die Säure nach Zusatz von Petroläther sehr gut und zwar in kurzen, dicken Krystallen, die verschiedene Formen aufweisen (Prismen, Domen, Pinakoide). In heißem Chloroform ist sie ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in weißen Nadeln. Auch aus Methylalkohol kann man sie in farblosen, mikroskopischen Prismen krystallisiert erhalten. Aus Benzol, in dem sie schon in der Kälte ziemlich löslich ist, fällt sie auf Zusatz von Ligroin gleichfalls krystallinisch aus, wenn auch minder gut als aus den andern oben genannten Lösungsmitteln. Die aus Aceton + Wasser krystallisierte Säure wurde, nachdem sie bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, zur Analyse gebracht, wobei man folgende Zahlen erhielt:

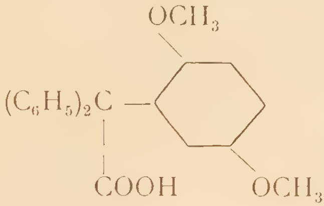
0,1874 g Substanz gaben
0,5200 g Kohlendioxyd und
0,1013 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:
75,67 % C	75,86 % C
5,98 % H	5,74 % H

Die Zahlen entsprechen der Zusammensetzung der erwarteten Säure, die nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_{14}H_{12}O_3 + C_8H_{10}O_2 = C_{22}H_{20}O_4 + H_2O \quad .$$

Daß tatsächlich eine Säure vorliegt, folgt aus ihrem Verhalten gegen Natriumcarbonatlösung, von der sie schon in der Kälte unschwer aufgenommen wird. Ihre spezielle Konstitution



ist nicht zweifelhaft, da der Eingriff in den Benzolkern des Hydrochinondimethyläthers nicht zu Isomeren führen kann.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung schon in der Kälte unter Abspaltung von Kohlenoxyd (S. 37) mit tief grüner Farbe.

Das Natriumsalz läßt sich aus der Lösung der Säure in sehr verdünnter Soda durch Zusatz von konzentrierter Kochsalzlösung leicht aussalzen.

In verdünntem Ammoniakwasser ist die Säure selbst beim Kochen auffallend schwer löslich. Aus der erkalteten Lösung krystallisiert das Ammoniumsalz in flimmernden, farblosen, mikroskopischen, flachen Prismen.

Silbersalz,

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C — C_6H_2(OCH_3)_2 \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\;\; COOAg\end{array}$$

Eine Probe der obigen Säure wurde in heißem Ammoniakwasser gelöst, der Überschuß an Ammoniak durch Kochen vertrieben und zu der erkalteten filtrierten Lösung Silbernitrat in geringem Überschuß hinzu-

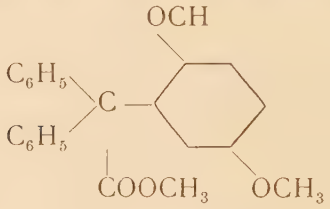
gesetzt. Nach einigem Stehen wurde das ausgefallene weiße Silbersalz filtriert, ausgewaschen, zuerst an der Luft, dann im Trockenschrank bei 125° bis zum konstanten Gewicht getrocknet und so zur Analyse gebracht.

0,2958 g Substanz gaben
0,0698 g Silber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_4Ag$:
23,59 % Ag	23,73 % Ag

Das Salz ist in Wasser unlöslich und verändert sich, wenn es vor Licht geschützt aufbewahrt wird, nicht.

2.5-Dimethoxytriphenylessigsäuremethylester,



Zur Estirifizierung der 2.5-Dimethoxytriphenylessigsäure wurden 2 g derselben (1 Mol.), 0,5 g Kaliumhydroxyd (1 1/4 Mol.) [1], gelöst in 10 ccm Methylalkohol, und 1,2 g Methyljodid (1 1/2 Mol.) im Einschmelzrohr 4 Stunden lang auf 100° erhitzt. In dem erkalteten Rohr findet sich der Ester als gelblicher, krystallinischer Niederschlag ausgeschieden. Das Filtrat enthält eine nur so geringe Menge davon, daß sich seine Ver-

[1] Die Berechnung setzt voraus, daß das verwendete Ätzkali 85 %-ig ist, was meist zutrifft.

arbeitung nicht lohnt. Der rohe Ester wurde zunächst mit Wasser, sodann mit sehr verdünnter Kalilauge digeriert, um ihn von Kaliumjodid und eventuell unveränderter Säure zu befreien. Das Rohprodukt (1,7 g = 81 % der theoretisch möglichen Ausbeute) krystallisiert aus kochendem Methylalkohol, in dem es ziemlich leicht löslich ist, in mikroskopischen, farblosen Blättchen. Sie schmelzen nach ganz kurz vorhergehendem Erweichen bei 129 bis 130°. Es ist nicht zweckmäßig, die Substanz bei höherer Temperatur zu trocknen, da sie sich schon bei 80° verändert. Daher wurde sie lufttrocken zur Analyse gebracht.

0,1670 g Substanz gaben
0,4660 g Kohlendioxyd und
0,0953 g Wasser.

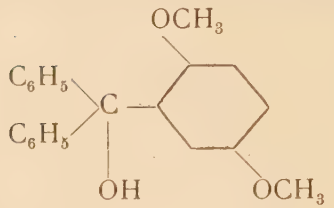
Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_4$:
76,11 % C	76,24 % C
6,34 % H	6,07 % H

Die Analyse und das Verhalten entsprechen dem gewünschten Methylester, der mit dem Schmelzp. 133° [1] bereits von H. v. Liebig [2] durch Methylierung des 2.5-Dimethoxytriphenylessigsäure-lactons dargestellt worden ist.

[1] Es sei hier bemerkt, daß alle Schmelzpunkte der vorliegenden Dissertation in einem mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten gewöhnlichen Schmelzpunktskolben mit einem unverkürzten Normalthermometer bestimmt wurden und unkorrigiert angegeben werden. Vrgl. z. B. V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch, I. Aufl. **1**, 114–115 (1893).

[2] Ber. **41**, 1647 (1908).

2.5-Dimethoxytriphenylcarbinol,



Nach Bistrzycki und Herbst [1] spalten Triarylessigsäuren und ihre Substitutionsprodukte beim Übergießen mit konzentrierter Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen Kohlenoxyd aus der Carbonylgruppe meist nahezu quantitativ ab und gehen dabei in die entsprechenden Carbinole über. Das ist auch bei der vorliegenden 2.5-Dimethoxytriphenylessigsäure der Fall.

5 g fein gepulverte 2.5-Dimethoxytriphenylessigsäure werden mit 50 ccm einer Mischung von Schwefelsäuremonohydrat (9 Gewichtsteile) und Eisessig (1 Gewichtsteil) übergossen. — Es wurde diese Mischung und nicht Schwefelsäure allein angewandt, da jene bessere Ausbeuten lieferte, wie schon Graf Rostworowski [2] für einige Fälle festgestellt hat. — Alsbald beginnt bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Kohlenoxydentwicklung, und die Säure geht mit tiefgrüner Färbung in Lösung. Man vermeide dabei jede Erwärmung, da diese die Ausbeute verschlechtert. Nach ungefähr 40 Minuten ist die Reaktion beendet und läßt die klare Lösung auch beim Umschwenken kein Gas

[1] Ber. **34,** 3073 (1901); vergl. Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. **39,** 63 (1906).

[2] Diss. Freiburg (Schweiz), 1911, 81 ff.

mehr entweichen. Sie wird nun in dünnem Strahle unter starkem Umrühren in das zwanzigfache Volumen Wasser gegossen, wobei man Sorge tragen muß, daß sich das Gemisch nicht stark erwärmt. Es scheidet sich ein flockiger, noch ziemlich intensiv gelb gefärbter Niederschlag ab, der abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet wird. Er wiegt rund 4 g, was einer Ausbeute von 90 % entspricht.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol, worin es schwer löslich ist, wird das entstandene Carbinol weiß erhalten, in Form von feinen Nadeln. Das so gereinigte Carbinol beginnt bei 138° etwas zu erweichen und schmilzt ziemlich scharf bei 141–42°. Es wurde bei 80° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und analysiert.

0,1808 g Substanz gaben
0,5208 g Kohlendioxyd und
0,1057 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_3$:
78,57 % C	78,75 % C
6,49 % H	6,25 % H

Wie zu erwarten, zeigt das obige Carbinol Halochromie [1] : es löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit tief grüner Farbe. Versetzt man seine farblose Lösung in Eisessig mit einigen Tropfen rauchender Salzsäure, so tritt gleichfalls Grünfärbung ein. Bei Zusatz einer größeren Menge Salzsäure fällt ein weißer Nieder-

[1] Vergl. H. Kauffmann und Grombach ; Ann. **344**, 60 (1905).

schlag aus, der sich nach dem Abfiltrieren als Carbinol (nicht Chlorid) erwies. Das Carbinol ist leicht löslich in siedendem Benzol; in siedendem Aceton ist es ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in farblosen, wohlausgebildeten Krystallen von mannigfachen Formen aus, meist rhomboedrisch, auch prismatisch oder tafelförmig. Bei Kochhitze ist das Carbinol in Äther oder Ligroin schwer löslich, leicht dagegen in Eisessig ohne Färbung. Aus all den genannten Lösungsmitteln läßt sich das Carbinol krystallisiert erhalten. Bei der Methoxylbestimmung (nach Zeisel)[1] lieferte es das theoretisch zu erwartende Resultat[2]:

0,2526 g Substanz gaben
0,3694 g Silberjodid.

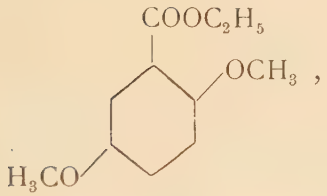
Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_3$:
19,37 % CH_3O	19,31 % CH_3O

Das vorliegende Carbinol ist zwar schon beschrieben, jedoch auf anderen Wegen hergestellt worden. Hugo Kauffmann und Grombach[3] erhielten es nach der Methode von Barbier und Grignard aus 2.5-Dimethoxybenzophenon, Magnesium und Brombenzol in ätherischer Lösung sowie aus dem Dimethyläther des Gentisinsäureäthylesters,

[1] Monatsh. **6,** 986 (1885) und **7,** 406 (1886).

[2] Ich verdanke diese Bestimmung ebenso wie die Seite 66 und 69 aufgeführten, Herrn stud. Schmutz.

[3] Ann. **344,** 62 (1905).



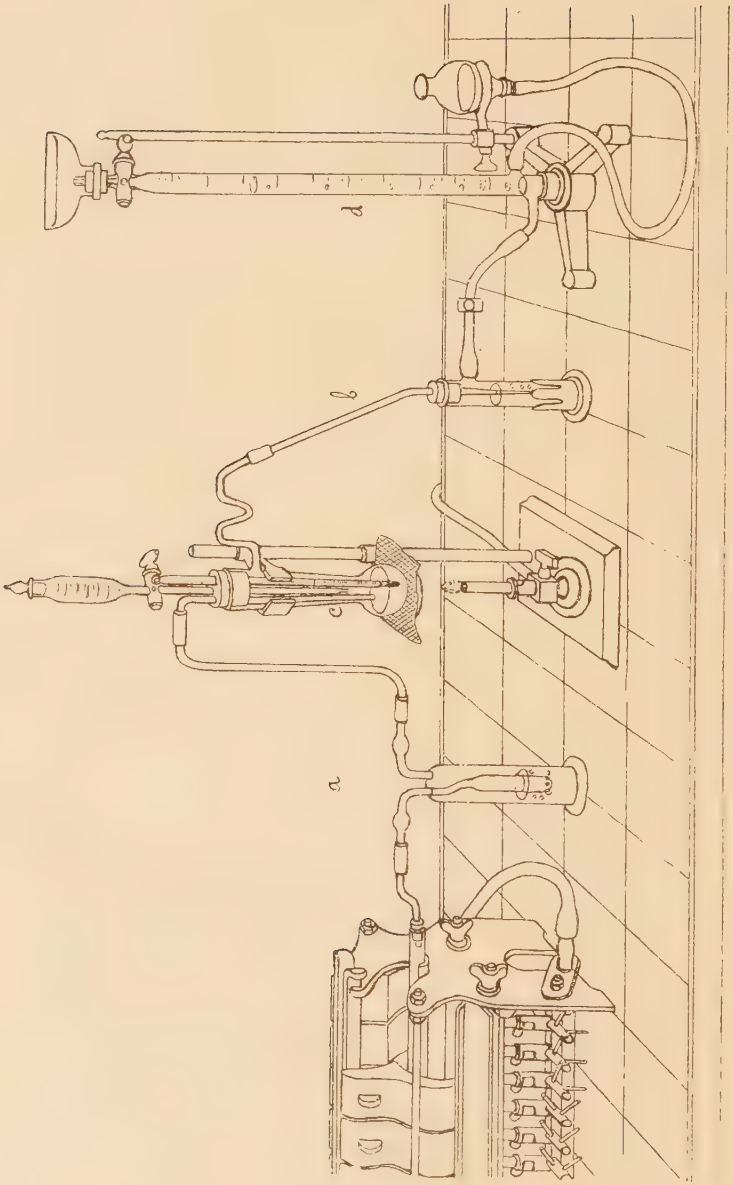
und Magnesiumbrombenzol. Die Angaben von Kauffmann und Grombach über die Löslichkeit des Carbinols und seinen Schmelzpunkt (141°) stimmen mit meinen Beobachtungen überein.

Quantitative Entcarbonylierung der 2.5-Dimethoxytriphenylessigsäure.

Da die präparative Abspaltung von Kohlenoxyd aus der 2.5-Dimethoxytriphenylessigsäure eine annähernd quantitative Ausbeute (90 %) an rohem Carbinol ergeben hatte, so wäre es an sich nicht notwendig gewesen, auch die Menge des entwickelten Kohlenoxyds zu bestimmen ; dennoch wurde der Versuch ausgeführt, nachdem die Entcarbonylierung der 2.4-Dimethoxytriphenylessigsäure (Seite 70) ein unerwartet niedriges Resultat ergeben hatte, sodaß ein Vergleich beider Säuren in dieser Hinsicht erwünscht wurde.

Die Operation wurde in der im hiesigen Laboratorium ausgearbeiteten Weise vorgenommen :

Eine kleine Menge (etwa 0,2 g) Substanz wird in ein ungefähr 75 ccm fassendes Rundkölbchen **c** mit nach oben erweitertem Halse eingewogen, an welches ein mehrmals gebogenes Ableitungsrohr angeschmolzen ist. Das Kölbchen wird mit einem Gummistopfen verschlossen, der ein Thermometer, ein Gaseinleitungsrohr und einen Hahntrichter mit reiner konzentrierter


a
b
c

Schwefelsäure trägt. An das Kölbchen wird erst ein Gefäß **b** mit kalt gesättigter Natriumbicarbonatlösung, dann ein mit analytischer Kalilauge beschicktes Azotometer **d** (nach Schiff[1]) angefügt. Aus dem Apparat verdrängt man zunächst die Luft durch Kohlendioxyd, das durch Erhitzen von Natriumbicarbonat entwickelt und in der mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Waschflasche **a** getrocknet wird. Nun läßt man aus dem Hahntrichter, dessen Ablaufrohr man schon vor dem Einsetzen des Stopfens mit Schwefelsäure vollständig gefüllt hat, etwa 20 ccm der Säure auf die Substanz fließen. Schon bei Zimmertemperatur findet eine reichliche Entwicklung von Kohlenoxyd statt. Das sich abspaltende Gas wird im Azotometer aufgefangen. Durch gelindes Erwärmen der anfänglich rötlichbraunen, dann dunkelbraunen Schwefelsäurelösung auf etwa 50° läßt sich die Kohlenoxydabspaltung zu Ende führen, doch wurde der Sicherheit halber schließlich bis auf 120° erhitzt, wobei aber das Gasvolumen im Azotometer nicht mehr zunahm. Während des ganzen Versuches leitet man einen langsamen Strom von Kohlendioxyd durch den Apparat, um alles Monoxyd in das Azotometer überzutreiben. Zur Bestimmung des nie fehlenden Gehaltes an Luft im Kohlenoxyd absorbiert man dieses, nachdem sein Volumen abgelesen worden ist, durch ammoniakalische Cuprochloridlösung und rechnet den hinterbleibenden Stickstoff auf Luft um, deren Volumen man in Abzug bringt.

Die Bestimmung lieferte folgendes Resultat:

0,2156 g Substanz gaben (nach Abzug von 1,5 ccm beigemengter Luft)
15 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
17,5° und 713 mm Druck.

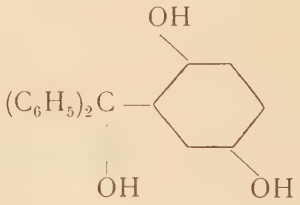
[1] Ber. **13**, 885 (1889).

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:
7,57 % CO	8,33 % CO

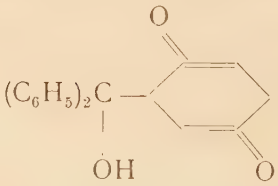
Wie man sieht, entspricht die gefundene Kohlenoxydzahl sehr gut der Ausbeute an rohem Carbinol.

Versuche zur Entmethylierung des Carbinols und des entsprechenden Methans.

Nun wurde versucht, das 2.5-Dimethoxytriphenylcarbinol zu entmethylieren in der Absicht, das zu erwartende Hydrochinoderivat



dann durch Oxydation in das entsprechende Chinon



zu verwandeln. [1]

Zur Entmethylierung wurde die Methode verwendet, mit Hilfe deren Baeyer und Villiger das Tri-p-anisylcarbinol und das Phenyldi-p-anisylcarbinol [2] entmethyliert hatten.

[1] Vrgl. Bayer, Ann. **372,** 95 (1910).
[2] Ber. **35,** 1200 (1902) und **36,** 2791 (1903).

1 g Carbinol wurde in 50 ccm Eisessig gelöst und verdünnte Schwefelsäure (spez. Gew. 1,32 = 20,2 %) bis zur beginnenden Trübung hinzugefügt. Dieses Gemisch wurde alsdann 12 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Doch blieb das Carbinol unverändert. [1]

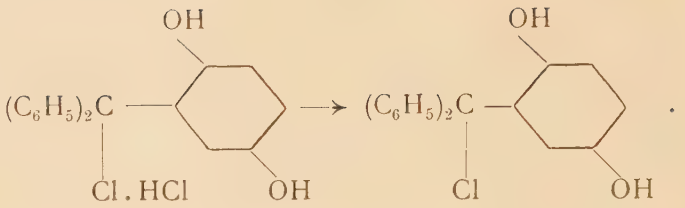
Jetzt wurde ein Versuch unter Verwendung von konzentrierter Jodwassersäure angestellt. Da aber vorauszusehen war, daß das Carbinol hierbei zunächst zum entsprechenden Methankörper reduziert werden würde, unter Freiwerden von Jod, das eine unerwünschte Jodierung des Hydrochinonrestes herbeiführen konnte, so wurde sogleich an Stelle des Carbinols das 2.5-Dimethoxytriphenylmethan (Seite 47) verwendet.

1 g desselben wurde in einem Rundkölbchen mit eingeschliffenem Kühler mit 5 ccm Jodwasserstoffsäure (vom spez. Gew. 1,7) 4 Stunden lang gekocht und das Reaktionsgemisch nach dem Erkalten in verdünnte Natriumbisulfitlösung gegossen. Dabei schied sich eine zähe Masse aus, die sich in verdünnter Kalilauge auch beim Kochen nicht löste und die, da sie sich auf keine Weise reinigen ließ, nicht weiter untersucht werden konnte.

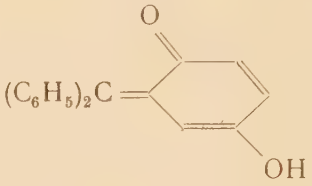
Das gewünschte Hydrochinoncarbinol ist übrigens vor kurzem von Baeyer und Diehl [2] aus Gentisinsäureäthylester und Phenylmagnesiumbromid dargestellt worden. Es liefert mit Chlorwasserstoffgas in trockener ätherischer Lösung ein grünes Hydrochlorid, das leicht ein Molekül Chlorwasserstoff abspaltet und in das farblose Carbinolchlorid übergeht:

[1] Vrgl. Baeyer und Diehl, Ann. **354,** 168 (1907) und H. v. Liebig, J. pr. Ch. [2] **76,** 368 (1907).

[2] Ann. **372,** 82 (1910).

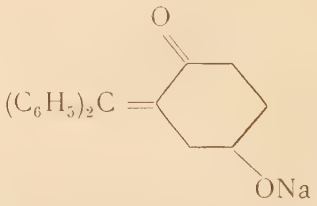


Man könnte wohl erwarten, daß dieses Chlorid beim Erhitzen ein hydroxyliertes o-Fuchson



ergäbe.

Baeyer nimmt auch in der blauen Lösung, die sich vorübergehend bildet, wenn man zur ätherischen Lösung des grünen Carbinolchlorides sehr wenig Natriumhydroxyd hinzusetzt, ein Natriumsalz dieses o-Fuchsons an:



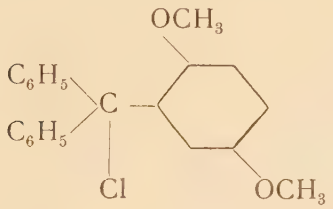
,

hat letzteres aber nicht isoliert.

So verlockend es war, weitere Versuche in dieser Richtung anzustellen, wurde vorläufig doch darauf verzichtet, da anzunehmen war, daß Baeyer selbst seine Versuche an Dioxytriphenylcarbinolchlorid noch nicht

als beendet betrachtet. Dagegen werden nun analoge Studien mit dem Chlorid des 2.5-Dimethoxytriphenylcarbinols vorgenommen.

2.5-Dimethoxytriphenylchlormethan,



Diesen Körper haben Kauffmann und Grombach [1] bereits dargestellt, indem sie in die benzolische, mit entwässertem Natriumsulfat versetzte Lösung des Triphenylcarbinols trockenes Salzsäuregas einleiteten, hierauf die grün gefärbte Lösung durch Destillation zunächst unter gewöhnlichem, dann unter vermindertem Druck von Benzol befreiten und den bald erstarrenden Rückstand unter sorgfältiger Vermeidung von Luftfeuchtigkeit aus Ligroin krystallisierten. So erhielten sie das Chlorid in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 98°.

Ich änderte dieses Verfahren insofern ein wenig ab, als ich nicht Benzol, sondern trockenen Äther als Lösungsmittel verwendete und zwar bei Gegenwart von geschmolzenem Calciumchlorid. Nach mehrstündigem Einleiten von sorgfältig getrocknetem Salzsäuregas wurde die grüne Lösung vom Calciumchlorid abgegossen, durch Abdampfen von Äther befreit und der Rückstand ebenfalls aus Ligroin umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 98–100°.

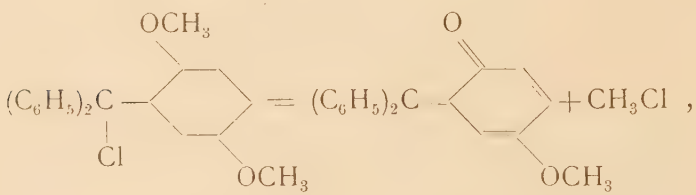
[1] Ann. **344,** 63 (1905).

Die Analyse des so erhaltenen Produktes führte zu folgenden Werten:

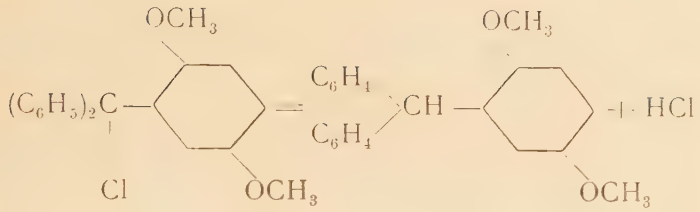
0,1476 g Substanz gaben
0,0598 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2Cl$:
10,02 % Cl	10,48 % Cl

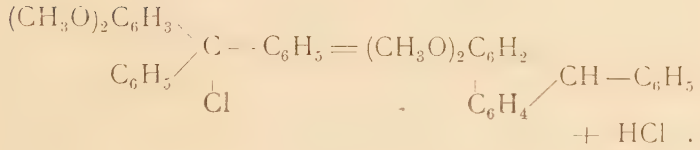
Dieses Carbinolchlorid wurde jetzt erhitzt, um es womöglich in 5-Methoxy-o-fuchson zu verwandeln im Sinne der Gleichung:



also unter Abspaltung von Methylchlorid, analog der ersten Darstellung von p-Fuchson (Seite 10). Allerdings mußte von vornherein mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Reaktion anders verliefe, nämlich entweder unter Bildung eines 2-Methoxy-9-phenyl-xanthens (vrgl. S. 13) oder unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung eines dimethoxylierten Phenylfluorens, entsprechend einer der beiden folgenden Gleichungen,



oder



In einer den beiden letzten Prozessen analogen Reaktion hatte ja Hemilian[1] aus Triphenylchlormethan das ms-Phenylfluoren erhalten.

Um die in diesem Falle vor sich gehende Zersetzung quantitativ zu verfolgen, wurde jetzt das Chlorid in ein trockenes Reagenzglas gebracht, das mit einem doppelt durchbohrten Korken verschlossen war. Durch die eine Bohrung führte ein Gaszuleitungsrohr, vermittels dessen während der ganzen Dauer der Reaktion sorgfältig getrocknetes Kohlendioxydgas eingeleitet wurde. Die andere Bohrung trug ein Gasableitungsrohr, das in einen mit Natriumbicarbonatlösung beschickten Zylinder führte. Letzterer war mit einem Schiffschen Azotometer verbunden, das mit analytischer Kalilauge gefüllt war. Jetzt wurde die Luft aus dem ganzen Apparate durch Kohlendioxyd verdrängt und dann das Reagenzglas im Schwefelsäurebade erhitzt. Auf diese Weise mußte der aus der Substanz eventuell abgespaltene

[1] Ber. **11**, 837 (1878); vergl. E. und O. Fischer, ebenda 613, sowie Bistrzycki und Landtwing, Ber. **41**, 689 (1908).

Chlorwasserstoff in der Bicarbonatlösung absorbiert werden, während Methylchlorid sich im Azotometer ansammeln mußte.

Das Chlorid wurde zwei Stunden lang auf 200° erhitzt. Dabei war in der geschmolzenen Masse eine reichliche Gasentwicklung sichtbar. Im Azotometer hatte sich kein Methylchlorid angesammelt. Überraschenderweise entsprach aber auch die von dem Natriumbicarbonat zurückgehaltene Menge von Salzsäuregas bei weitem nicht der äquimolekularen :

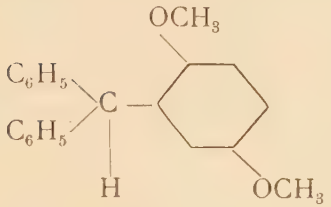
1,5000 g Substanz gaben
0,1692 g Silberchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{19}O_2Cl$:
2,76 % Cl	10,48 % Cl

Als Erhitzungsrückstand hinterblieb im Reagenzglase eine zähe Masse, die nach einiger Zeit zu einem festen, krystallinischen blauen Körper erstarrte. Natürlich wurde versucht, dieses Produkt näher zu charakterisieren, doch blieb alle Mühe vergeblich. Der Körper ließ sich auf keine Weise in eine reine, einheitliche Substanz überführen. Immerhin verdient seine blaue Farbe besonderer Hervorhebung, da ja, wie oben (Seite 13) angegeben, die alkalische Lösung des 2.5-Dioxycarbinolchlorides gleichfalls blau ist und zwar, weil sie, wie Baeyer vermutet, das Natriumsalz eines o-Oxyfuchsons enthält.

Eine Wiederholung des Erhitzungsversuches ergab kein besseres Resultat.

2.5-Dimethoxytriphenylmethan,



Das eben besprochene Carbinol läßt sich nach Kauffmann und Grombach [1] leicht zum zugehörigen Methan reduzieren und zwar nicht allein durch Kochen mit Zinkstaub und Eisessig, sondern rascher und leichter indem man das Carbinol in Alkohol suspendiert und unter Erwärmen Chlorwasserstoffgas einleitet. Die Substanz geht innerhalb weniger Minuten in Lösung, die sich vorübergehend grün färbt. Ist diese Färbung verschwunden, so ist die Reaktion beendet, und beim teilweisen Abdestillieren des Alkohols krystallisiert das Methan in weißen Nadeln vom Schmelzpunkt 104° aus.

Dasselbe Methan habe ich aus der 2.5-Dimethoxytriphenylessigsäure erhalten durch Abspaltung von Kohlendioxyd, indem ich 1 g der Säure in einem Reagierglase im Schwefelsäurebade drei bis vier Stunden lang auf eine Temperatur von 230–240° erhitzte. Schon bei 200° konnte man eine geringe Gasentwicklung beobachten. Nachdem sie aufgehört hatte, ließ man das Reaktionsgemisch, welches dann eine hellgrüne, feste, krystallinische Masse vorstellte, erkalten. Dieselbe wurde zerrieben, mit Natriumcarbonatlösung kalt digeriert, um eventuell unveränderte Säure aufzunehmen, und mit Wasser gewaschen. Das so gewonnene Roh-

[1] Ber. **38,** 2707 (1905) und Ann. **344,** 64 (1906).

produkt wog 0,7 g, d. h. 83 % der berechneten Menge. Es besitzt ein großes Krystallisationsvermögen und läßt sich z. B. aus Methylalkohol in schön ausgebildeten, millimeterlangen Nädelchen krystallisieren, die unter dem Mikroskop als Prismen erscheinen. Der Methankörper ist in siedendem Ligroin oder Methylalkohol ziemlich löslich, in Äther löst er sich schon in der Kälte ziemlich leicht, in Aceton bei Zimmertemperatur leicht. In kaltem Chloroform und in kochendem Äthylalkohol ist die Verbindung leicht löslich. Nach zweimaliger Krystallisation aus Methylalkohol schmilzt der Körper nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 104°. Durch noch zweimalige Krystallisation aus Aceton + Wasser wurde das anfangs gelblich gefärbte Produkt ganz weiß erhalten und der Schmelzpunkt des nunmehr ganz reinen Produktes stieg auf 105–106°.

Analyse der bei 60° getrockneten Verbindung:

0,1958 g Substanz gaben
0,5950 g Kohlendioxyd und
0,1174 g Wasser.

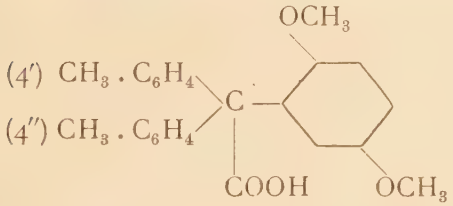
Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2$:
82,88 % C	82,89 % C
6,66 % H	6,58 % H

Konzentrierte Schwefelsäure lösst den Körper schon bei Zimmertemperatur mit grünlich gelber Farbe. Kauffmann und Grombach geben an, daß die Verbindung noch in einer zweiten, bei 84° schmelzenden Modifikation erhalten werden kann und zwar dadurch, daß man sie aus sehr konzentrierter, überkalteter alko-

holischer Lösung krystallisieren läßt. Einige Versuche, auch mein Präparat in diese zweite Modifikation überzuführen, mißlangen.

Kondensation von p_2-Tolilsäure mit Hydrochinondimethyläther:

4′.4″-Dimethyl-2.5-dimethoxytriphenylessigsäure,



Es erschien möglich, daß die 4′.4″-Dimethyl-2.5-dimethoxy-triphenylessigsäure bei der Entcarbonylierung ein Carbinol liefern würde, dessen Chlorid sich zur Gewinnung eines Methoxy-o-fuchsons besser eignen könnte als das Seite 43 beschriebene. Daher wurde nun zunächst die Säure aus der jetzt ziemlich leicht zugänglichen p_2-Tolilsäure dargestellt.

Läßt man zu einer auf dem Wasserbade unter Rückfluß siedenden Lösung von 1,3 g Tolilsäure (1 Mol.) und 0,7 g Hydrochinondimethyläther (1 Mol.) in 20 ccm Benzol, 1,3 g = 0,6 ccm (1 Mol.) wasserfreies Zinntetrachlorid hinzutropfen, so nimmt die Mischung sofort eine rötliche Färbung an, die bei weiterem Kochen in Dunkelrot bis Braun übergeht. Nach etwa $^3/_4$-stündigem Sieden ist die Reaktion beendet. Der benzolischen Lösung wird die gebildete Säure wie bei den vorigen Kondensationen entzogen. Sie wird so in weißen Flocken erhalten in einer Ausbeute von 1,5 g (70 %) der theore-

tisch möglichen Menge. Aus Methylalkohol, in welchem sie beim Erhitzen ziemlich leicht löslich ist, krystallisiert sie auf Zusatz von etwas Wasser in farblosen Täfelchen. Die Säure ist schon in kaltem Chloroform leicht löslich, desgleichen in kochendem Eisessig, ähnlich in siedendem Benzol. Aus Eisessig + Wasser scheidet sie sich in farblosen Krystallen aus, die unter dem Mikroskop meist als kurze Prismen oder als dicke Täfelchen erscheinen. Aus Chloroform und Petroläther krystallisiert die Verbindung ebenfalls gut und zwar in mikroskopischen, wohlausgebildeten, rhomboedrischen Täfelchen. In Ligroin ist sie so gut wie unlöslich. Sie schmilzt nach ganz kurz vorhergehendem Erweichen bei 188–189°. Die Schmelze läßt erst bei 240° eine deutliche Entwicklung von Kohlendioxyd erkennen. Die aus Methylalkohol + Wasser krystallisierte Säure wurde lufttrocken verbrannt.

0,1747 g Substanz gaben
0,4895 g Kohlendioxyd und
0,1020 g Wasser.

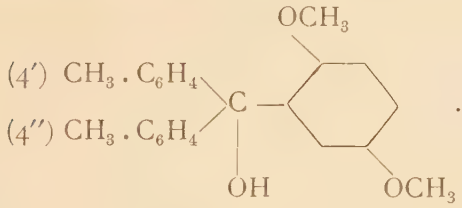
Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_4$:
76,41 % C	76,59 % C
6,48 % H	6,38 % H

Nach der Entstehungsweise und der Zusammensetzung liegt ohne Zweifel die erwartete 4′.4″-Dimethyl-2.5-Dimethoxy-triphenylessigsäure vor.

Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure schon bei Zimmertemperatur, unter Abspaltung von Kohlenoxydgas, mit auffallend tiefer, grünlich-brauner Farbe. In sehr verdünnter Sodalösung löst sie sich beim

Anwärmen, leichter noch in sehr verdünntem Ammoniakwasser. Das Natrium- sowie das Ammoniumsalz lassen sich selbst aus verdünnten Lösungen, auf Zusatz von Kochsalz beziehungsweise Salmiak leicht aussalzen. Das Natriumsalz krystallisiert in rhombischen Täfelchen aus, das Ammoniumsalz in flachen, mikroskopischen Prismen.

4′.4″-Dimethyl-2.5-dimethoxy-triphenylcarbinol,



Wurde 1 g der obigen Säure mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so fand sofort eine starke Kohlenoxydentwicklung statt und bei häufigem Umschütteln erhielt man nach Verlauf von ungefähr ½ Stunde eine klare, tief rote Lösung. Dieselbe wurde unter Umrühren in 500 ccm kaltes Wasser in dünnem Strahle gegossen, wobei das Carbinol als flockiger, gelber Niederschlag ausfiel. Es wurde abfiltriert, mit Wasser gut ausgewaschen und auf Ton abgepreßt. Die Ausbeute betrug 0,77 g = 83 % der theoretisch möglichen. Wird das Rohprodukt aus Methylalkohol, in dem es ziemlich löslich ist, krystallisiert, so erhält man gelbliche, mikroskopische, prismatische Kryställchen, die bei 132° schmelzen. Die einzelnen Kryställchen erscheinen unter dem Mikroskop farblos. Das Carbinol ist in Äther bei Zimmertemperatur ziemlich löslich. Methylgruppen, die in die Kerne von Triphenylmethankörpern

in Parastellung eintreten, erhöhen bekanntlich öfters die Löslichkeit (z. B. Neufuchsin) ; das zeigt sich auch hier, indem sich das vorliegende Carbinol in siedendem Ligroin als ziemlich leicht löslich erweist, während die analoge Verbindung aus Benzilsäure darin schwer löslich ist. Das Carbinol krystallisiert aus Ligroin in zu Aggregaten vereinigten, dicken Täfelchen und anderen Formen. Auch bezüglich des Methylalkohols zeigt sich diese Wirkung der Methylgruppen, indem die Verbindung darin leichter löslich ist als das diphenylierte Carbinol. Der Körper löst sich in konzentrierter Schwefelsäure, wie schon bei der entsprechenden Säure angegeben, mit gelblicher Farbe. Wie bei dem Seite 35 beschriebenen Carbinole aus Benzilsäure, färbt sich seine farblose Lösung in Eisessig auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure rein grün. (Vergl. S. 16.)

Die Analyse des aus Methylalkohol krystallisierten bei 50° getrockneten Produktes, ergab die erwarteten Zahlen :

0,1818 g Substanz lieferten
0,5278 g Kohlendioxyd und
0,1152 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_3$:
79,18 % C	79,31 % C
7,04 % H	6,89 % H

Das eben beschriebene Carbinol wurde gelegentlich in einer zweiten, bei 97° schmelzenden Modifikation erhalten und zwar als die Entcarbonylierung der Säure nicht mit konzentrierter Schwefelsäure allein, sondern mit dem von Bistrzycki und Graf Rostworowski [1]

[1] Vergl. S. 34, Anm. 2.

vorgeschlagenen Gemisch von absoluter Schwefelsäure (9 Gewichtsteile) und Eisessig (1 Gewichtsteil) vorgenommen wurde. Das in schlechterer Ausbeute gewonnene Carbinol wurde gleichfalls aus Methylalkohol krystallisiert und dann bei 50° getrocknet. Seine Analyse führte zu folgenden Werten:

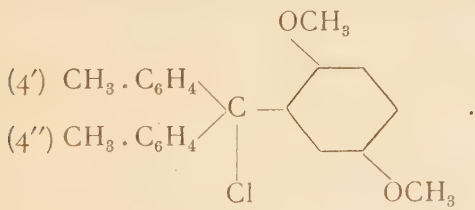
0,1818 g Substanz gaben
0,5282 g Kohlendioxyd und
0,1174 g Wasser.

Gefunden:

79,24 % C
7,17 % H

Da es später nicht mehr gelang, diese Modifikation zu erhalten, konnte sie nicht näher charakterisiert werden.

4′.4″-Dimethyl-2.5-dimethoxy-triphenylchlormethan,



Das dem obigen Carbinol entsprechende Chlorid läßt sich zwar sehr leicht erhalten, ist aber an der Luft wenig beständig.

Man leitet in eine Lösung von 1 g Carbinol in 20 ccm Äther, welcher vorher sorgfältig mit metallischem Natrium entwässert worden ist, drei bis vier Stunden lang

einen Strom von trockenem Chlorwasserstoff ein. Aus der grün gefärbten Lösung wird der Äther abdestilliert und der bald erstarrende Rückstand unter Vermeidung von Feuchtigkeit aus Ligroin krystallisiert. Das so erhaltene, nunmehr farblose Produkt (mikroskopische Prismen) schmolz nach vorhergehendem Erweichen bei 125°. Die Chlorbestimmung ergab einen geringeren Chlorgehalt als den berechneten [1].

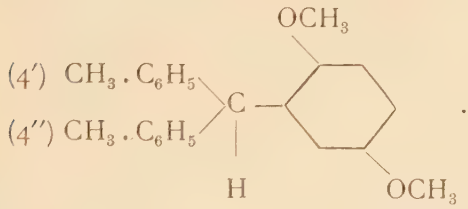
0,1714 g Substanz gaben
0,0506 g Silberchlorid.

Gefunden :	Berechnet für $C_{23}H_{23}Cl$:
7,28 % Cl	9,66 % Cl

Da somit das Produkt offenbar noch (oder wieder) carbinolhaltig war, war nicht darauf zu rechnen, daß beim Erhitzen ein einheitliches o-Fuchson entstehen würde. In der Tat wurde, als die Substanz drei Stunden auf 220° erhitzt wurde, eine Schmelze erhalten, die sich nicht in einigermaßen definierbaren Körper überführen ließ.

[1] Bei einem Versuche, das Chlorid in Toluol-Lösung herzustellen, trat Verharzung ein.

4′.4″-Dimethyl-2.5-dimethoxytriphenylmethan,



Um aus der ditolylierten Säure (Seite 49) das entsprechende Methan zu erhalten, wurden 2 g der Säure in einem Reagierglase im Schwefelsäurebade so lange auf einer Temperatur von 245° gehalten, bis keine Kohlendioxydbläschen mehr bemerkbar waren. Es empfiehlt sich, das Erhitzen in einem Strome trockenen Wasserstoffs vorzunehmen, um eine Veränderung der Substanz durch Luftsauerstoff oder -feuchtigkeit auszuschließen. Anfangs färbte sich der Körper hellgrün, um am Ende, nach Verlauf von etwa vier Stunden, eine dunklere Färbung anzunehmen. Jetzt wurde das Reaktionsprodukt, eine grüne, zähe Masse, abgekühlt, mit verdünnter Natriumcarbonatlösung nach Möglichkeit verrieben, um eventuell noch unveränderte Säure aufzunehmen, mit Wasser ausgewaschen und erst aus Methylalkohol, dann aus Ligroin umkrystallisiert. So wurden nicht gut ausgebildete Aggregate flacher Prismen erhalten. Ihr Schmelzpunkt lag bei 98–99°. Sie wurden lufttrocken zur Analyse gebracht.

I. 0,1264 g Substanz ergaben
0,3848 g Kohlendioxyd und
0,0848 g Wasser.

II. 0,1785 g Substanz gaben
0,5432 g Kohlendioxyd und
0,1210 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{24}O_2$:
I.	II.	
83,03 %	82,99 %	83,13 % C
7,28 %	7,53 %	7,22 % H

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in siedendem Methylalkohol, überraschend leicht in kochendem Petroläther. Kalte, konzentrierte Schwefelsäure nimmt das Methan mit ziemlich intensiver grüner Farbe auf, die einen leichten Stich ins Bräunliche aufweist. Dagegen bleibt die Lösung der Substanz in Eisessig nach Zusatz von Salzsäure nahezu farblos.

Merkwürdigerweise gelang es nicht, den vorliegenden Methankörper durch Reduktion des entsprechenden Carbinols (Seite 51) mittels Zinkstaub und Eisessig darzustellen.

Zu diesem Zwecke wurden 5 g des 4′.4″-Dimethyl-2.5-dimethoxytriphenylcarbinols mit 70 ccm 95 %-iger Essigsäure und Zinkstaub 5 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die nach Verlauf von 5 Stunden von gelöstem Zink abfiltrierte Lösung ließ auf Wasserzusatz einen Körper auskrystallisieren, der, wie unschwer festgestellt werden konnte, nichts anderes als das Ausgangsprodukt, also das Carbinol, vorstellte !

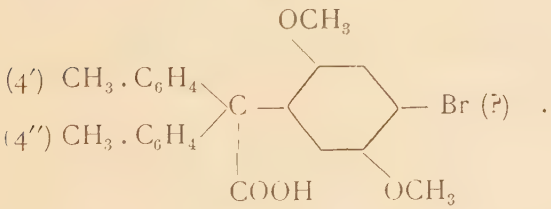
Bei der Leichtigkeit, mit welcher sonst gewöhnlich Triarylcarbinole durch Zink und Eisessig zu Methanen zu reduzieren sind, [1] war diese Beobachtung sehr überraschend. Ganz ohne Analogie ist sie indessen nicht.

[1] Vrgl. Herzig, Ber. **37,** 2107 (1904); Bistrzycki und Gyr, ebenda, S. 1249, Anm.

Tschitschibabin [1] hat kürzlich einige Fälle zitiert, in denen sich der Reduktion von Triarylcarbinolen nicht unbedeutende Hindernisse entgegenstellten und hat mit Rücksicht hierauf die Verwendung von Jodwasserstoff in Eisessiglösung für solche Reduktionsversuche vorgeschlagen. « In allen untersuchten Fällen », sagt er, « geht die Reaktion schon in der Kälte in kurzer Zeit oder beim kurzen Aufkochen quantitativ vor sich ».

Daher wurde nun auch das vorliegende Carbinol mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig mehrere Tage lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen oder kurze Zeit aufgekocht. Das Carbinol blieb nun zwar nicht unverändert, aber die gewonnenen Produkte stellten zähe Massen vor, die nicht zum Krystallisieren zu bringen waren. Vermutlich hatte die Jodwasserstoffsäure nicht nur reduzierend, sondern auch partiell entmethylierend gewirkt, indem undefinierbare Gemische entstanden waren.

4′.4″-Dimethyl-2.5-dimethoxy-4(?)-bromtriphenylessigsäure,



Von den meisten der in der Einleitung aufgeführten Methoxycarbinolen sind zur näheren Charakterisierung Bromderivate dargestellt worden. In der gleichen Ab-

[1] Ber. **44**, 441 (1911).

sicht wurde die ditolylierte Säure (Seite 49) bromiert und dann entcarbonyliert.

1 g der 4′.4″-Dimethyl-2.5-dimethoxy-triphenylessigsäure (1 Mol.) wurde in 30 ccm Eisessig gelöst und in der Hitze allmählich mit 0,42 g Brom (1 Mol.) versetzt. Die durch das Brom hervorgerufene Färbung verschwand beim Kochen ganz allmählich. Erst nach fünfstündigem Kochen war die Reaktion beendet. Aus der noch heiß filtrierten Lösung, krystallisierte die gebildete bromierte Säure aus. Zur Reinigung wurde sie aus Eisessig umkrystallisiert, aus dem sie in schönen, farblosen, mikroskopischen, prismatischen Nädelchen rein erhalten wurde. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Säure, die bei 220° etwas zu erweichen beginnt, liegt bei 224–225°. Bei etwa 235° wird in der geschmolzenen Masse eine Gasentwicklung (Kohlendioxyd) deutlich sichtbar. Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in siedendem Methylalkohol, woraus sie in gut ausgebildeten Nadeln krystallisiert. Sie löst sich ziemlich leicht schon in kaltem Chloroform und leicht in siedendem Benzol, schwer dagegen in siedendem Schwefelkohlenstoff. Sie läßt sich auch aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther krystallisieren.

Analyse der aus Eisessig krystallisierten und bei 80° getrockneten Säure:

0,1424 g Substanz gaben
0,0596 g Silberbromid.

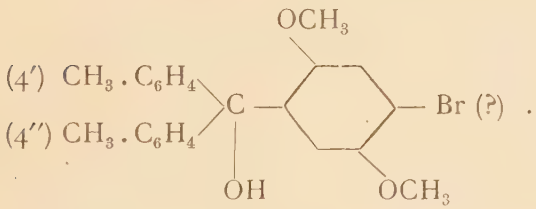
Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{23}O_3Br$:
17,81 % Br	17,58 % Br

Mit verdünnter Sodalösung verrieben, geht die Säure schon in der Kälte in Lösung, doch empfiehlt es sich,

der Schwerlöslichkeit des Natriumsalzes wegen, keinen großen Überschuß an Soda anzuwenden und zu erwärmen. Ähnliches gilt für das Verhalten gegenüber verdünntem Ammoniakwasser. Das Natriumsalz läßt sich in prismatischen Nädelchen erhalten.

Die in der Formel der Überschrift angenommene Stellung des Bromatoms ist nicht bewiesen; möglicherweise befindet es sich nicht in der 4-, sondern in der 3-Stellung; doch ist die Stellung 4 wahrscheinlicher.

4′.4″-Dimethyl-2.5-dimethoxy-4(?)-brom-triphenylcarbinol,



1 g der bromierten Säure wurde mit 10 ccm Schwefelsäure (93–94 %) übergossen. Alsbald begann eine starke Kohlenmonoxydentwicklung, indem sich die Lösung dunkelbraun färbte. Das nach einigem Stehen bei Zimmertemperatur klar gewordene Reaktionsgemisch wurde nach vollständigem Aufhören der Gasentwicklung in dünnem Strahle in 0,5 l kaltes Wasser gegossen. Es schied sich dabei eine halbfeste, gelblich gefärbte Masse ab, welche nach einigem Stehen abfiltriert, dann mit verdünnter Natriumcarbonatlösung digeriert und schließlich mit Wasser gut ausgewaschen wurde. Das so erhaltene, auf porösem Porzellan getrocknete Produkt wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert, aus dem es sich in farblosen, mikroskopischen, dicht ver-

filzten Prismen ausschied, die bei 148–148 ½° nach kurz vorhergehendem Erweichen schmolzen. Dieses Bromcarbinol führte, nachdem es bei 70° getrocknet worden war, zu folgenden Analysenzahlen:

0,1450 g Substanz gaben
0,3354 g Kohlendioxyd und
0,0727 g Wasser.

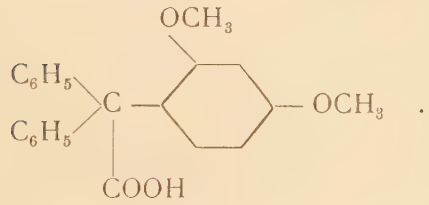
Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{23}O_3Br$:
64,51 % C	64,63 % C
5,56 % H	5,38 % H

Bei der mikroskopischen Betrachtung der aus Methylalkohol erhaltenen Krystalle schien die Substanz nicht ganz einheitlich. Neben relativ großen, gut ausgebildeten Prismen waren feine Nadeln zu beobachten. Als die zur Verfügung stehende, leider nur geringe Menge Substanz aus Petroläther umkrystallisiert wurde, ging ein Teil derselben nicht in Lösung. Nochmals mit Petroläther ausgekocht, besaß der Rückstand den oben angegebenen Schmelzpunkt. Aus der petrolätherischen Lösung krystallisierten zunächst kurze, vierseitige Prismen, aus der hiervon abgegossenen Lösung und zwar nach längerem Stehen farblose, längere, meist zu Flocken zusammengeballte, büschelförmig angeordnete Nädelchen. Da sie genau denselben Schmelzpunkt (148 bis 148 ½°) besaßen wie im Gemisch mit den erst genannten, viel schwerer löslichen Prismen, so stellten sie vermutlich nur eine Krystallmodifikation des schwerer löslichen Substanzanteiles vor. Eine sichere Feststellung des Tatbestandes war leider nicht möglich, weil die gesamte verfügbare Substanzmenge zu den Versuchen aufgebraucht worden war.

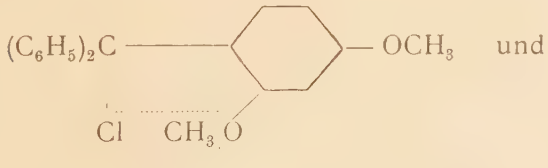
Dieses Bromcarbinol soll im hiesigen Laboratorium noch weiter untersucht werden. Es ist sehr wohl möglich, daß sein Chlorid beim Erhitzen Methylchlorid abspaltet und ein faßbares o-Fuchsonderivat ergibt, da manche halogenierte Fuchsone viel beständiger sind als die entsprechenden nicht halogenierten. [1]

Kondensation von Benzilsäure mit Resorcindimethyläther :

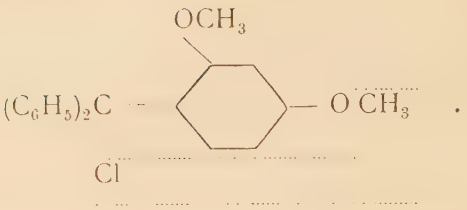
2.4-Dimethoxytriphenylessigsäure,



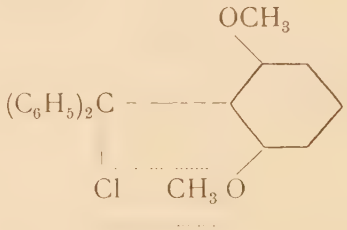
Bei den Carbinolchloriden, die aus Hydrochinondimethyläther hergestellt worden waren, mußte eine eventuelle Methylchlorid-Abspaltung notwendigerweise zu Abkömmlingen des ortho-Fuchsons führen, während die Abspaltung von Methylchlorid aus Carbinolchloriden, die sich vom Resorcin-dimethyläther ableiten, sowohl ortho- wie auch para-Fuchsonderivate ergeben konnten, wie folgende Schemata zeigen :



[1] Vergl. z. B. Borzuchowski, Diss. Freiburg (Schweiz), 1911, S. 42.



Nur in dem wenig wahrscheinlichen Falle, daß der Resorcindimethyläther bei der Paarung mit Benzilsäure und der Entcarbonylierung der entstehenden Triarylessigsäure ein Carbinol der symmetrischen Formel geliefert hätte:



wäre ausschließlich die Bildung eines o-Fuchsonderivates möglich gewesen.

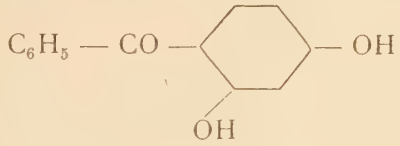
In jedem Falle aber war die Feststellung der tatsächlichen Verhältnisse erwünscht, da bereits Baeyer und Diehl Versuche zur Darstellung eines Fuchsons aus 2.4-Dioxytriphenylcarbinol (Monoresorcinbenzeïn) ohne Erfolg angestellt haben. Baeyer[1] äußert sich darüber folgendermaßen:

«Es war von Interesse zu versuchen, ob die Darstellung eines im selben Kern hydroxylierten Parafuchsons möglich ist. Als Ausgangspunkt dafür wurde das Monoresorcinbenzeïn gewählt, welches Diehl schon durch Behandlung von β-Resorcylsäuremethylester mit

[1] Ann. **372,** 85, ff. (1910).

dem Grignard'schen Reagens darzustellen versucht hat. Er erhielt es nur als eine rote, schmierige Masse, was nicht auffallend ist, da die Darstellung desselben ganz außerordentliche Schwierigkeiten bereitet. »

Baeyer selbst stellte das 2.4-Dioxytriphenylcarbinol aus dem Benzoresorcin,



von Komarowsky und v. Kostanecki[1] her, durch Behandlung mit Phenylmagnesiumbromid. Auch er begegnete hierbei unerwarteten Schwierigkeiten. Als er, um die Substanz aus der ätherischen Reaktionslösung zu isolieren, den Äther abdestillierte, erhielt er nur ein rotes Harz, auch dann, wenn der Äther im Vakuum verdunstet wurde. Baeyer meint, daß der Äther wasserabspaltend gewirkt und das dadurch gebildete Chinon wegen seiner Unbeständigkeit kompliziertere Kondensationsprodukte erzeugt hatte.

Der Experimentierkunst Baeyers gelang es doch, das gewünschte Carbinol zu isolieren ; aber « alle Versuche, das dem Fuchson entsprechende Derivat darzu stellen, schlugen fehl, die dabei auftretenden Erscheinungen deuteten immer auf weitergehende Umwandlungen hin. Erhitzt man z. B. die Substanz zum Schmelzen, so entweicht massenhaft Wasserdampf ; das entstandene rote Harz konnte aber auf keine Weise zum Krystallisieren gebracht werden ».

Baeyer macht in diesem Zusammenhange darauf

[1] Ber. **27,** 1997 (1894).

aufmerksam, daß auch vom gewöhnlichen Chinon noch kein Oxyderivat bekannt ist.

Es war nun möglich, daß das dem 2.4-Dioxytriphenylcarbinol analoge Dimethoxycarbinol zu einem beständigeren Fuchson führen würde, und deshalb wurde seine Darstellung jetzt versucht, indem zunächst Benzilsäure mit Resorcindimethyläther kondensiert wurde.

Zu einer unter Rückfluß siedenden Lösung von 6,9 g Benzilsäure (1 Mol.) und 4,0 g Resorcindimethyläther (1 Mol.) in 60 ccm trockenem Benzol (Siedepunkt 80 -82°) werden allmählich 2,8 ccm = 6,6 g wasserfreies Zinntetrachlorid (1 Mol.) tropfenweise hinzugegeben ; dabei färbt sich die anfangs hellgelbe Lösung zunächst rötlichbraun und schließlich dunkelrot. Nach $^1/_4$-bis $^1/_2$-stündigem Kochen läßt man die Lösung erkalten. Es ist nicht zweckmäßig, das Reaktionsgemisch länger zu kochen, da nämlich der Kolbeninhalt hierbei verschmiert und die Ausbeute sehr verschlechtert wird. Die benzolische Lösung wird jetzt erst mit sehr stark verdünnter Salzsäure, hierauf mit Wasser durchgeschüttelt. Der so vom Zinntetrachlorid befreiten Benzolschicht wird die gebildete Carbonsäure durch wiederholtes Schütteln mit mäßig warmer 10 %-iger Sodalösung entzogen. Beim Ansäuern der letzteren mit verdünnter Salzsäure fällt die 2.4-Dimethoxytriphenylessigsäure als schneeweißer Niederschlag aus in einer Ausbeute von etwa 8 g = 79 % der theoretisch möglichen. Es ist nicht ratsam, mit größeren Mengen als der angegebenen zu arbeiten, da sonst die relative Ausbeute sinkt. Die rohe Säure kann aus Aceton unter Zusatz von Wasser krystallisiert werden ; besser ist es, sie aus Methylalkohol zu krystallisieren, woraus sie in schneeweißen, mikroskopischen Prismen erhalten wird.

Im Schmelzpunktsröhrchen erhitzt, beginnt die Säure unter geringer Gasentwicklung bei 236° zu erweichen. Diese Zersetzung läßt einen scharfen, konstanten Schmelzpunkt nicht erwarten. Die Schmelze wird erst bei etwa 239° ganz klar. Die Säure ist schwer löslich in siedendem Methylalkohol, ziemlich schwer in kochendem Benzol, dagegen ziemlich leicht löslich in siedendem Aceton, woraus sie auf Zusatz einiger Tropfen Wasser in wohlausgebildeten Prismen krystallisiert. Sie löst sich in konzentrierter Schwefelsäure bei Zimmertemperatur unter Kohlenoxydentwicklung mit roter Farbe. Daß die Verbindung in der Tat eine Säure ist, ergibt sich daraus, daß sie sich in stark verdünnter Sodalösung beim Schütteln löst, klar allerdings erst beim Erwärmen, ähnlich in Ammoniakwasser, woraus auf Zusatz einiger Tropfen Chlorammoniumlösung das Ammoniumsalz in gut ausgebildeten Prismen ausfällt. Das Natriumsalz krystallisiert in feinen, langen Nädelchen.

Zur Analyse wurde die Säure bei 80° getrocknet:

0,1688 g Substanz gaben
0,4714 g Kohlendioxyd und
0,0896 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:
76,17 % C	75,86 % C
5,89 % H	5,74 % H

Die Zusammensetzung und das Verhalten der Verbindung sprechen dafür, daß die gewünschte Säure vorliegt, deren Entstehung die Gleichung:

$$C_{14}H_{12}O_3 + C_8H_{10}O_2 = C_{22}H_{20}O_4 + H_2O$$

veranschaulicht.

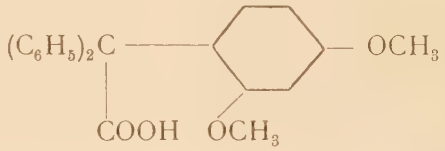
Aus einem später (Seite 69 ff.) zu erörterndem Grunde wurde die Säure auch einer Methoxylbestimmung nach Zeisel unterworfen, welche die erwarteten Zahlen gab:

0,2532 g Substanz gaben
0,3420 g Silberjodid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:
17,83 % CH_3O	17,81 % CH_3O

Es verdient bemerkt zu werden, daß dieses befriedigende Resultat erst erhalten wurde, als der entmethylierenden Jodwasserstoffsäure Essigsäureanhydrid zugesetzt wurde. [1]

Die spezielle Konstitution der Säure:



ergibt sich aus folgenden Tatsachen: Durch Zusammenschmelzen von Benzil mit Resorcin hatte Hans v. Liebig [2] ein Dioxytritansäurelacton [3] erhalten, zu dem Fries und Kohlhaas [4] bald darauf bequemer

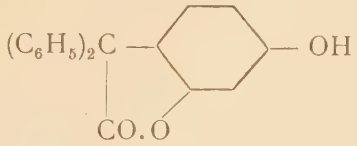
[1] Vrgl. Herzig, Monatsh. f. Chem. **19,** 544 (1898).

[2] Ber. **36,** 3046 (1903); J. f. pr. Ch. [2] **72,** 125 (1905); vergl. Ber. **41,** 1647 (1908).

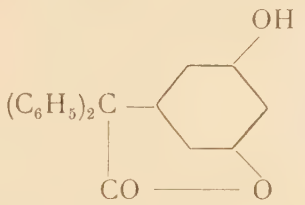
[3] Tritansäure = Triphenylmethan-α-carbonsäure = Triphenylessigsäure.

[4] Vrgl. Kohlhaas, Dissertation, Marburg, 1905, S. 9 u. 21.

durch Kondensation von Benzilsäure mit Resorcin gelangten. Letztere Autoren schrieben diesem Lacton die Formel



zu, während H. v. Liebig anfänglich die Formel



annahm [1], sich jedoch bald [2] der Anschauung von Fries und Kohlhaas anschloß, die unzweifelhaft zutrifft. Wird nun das Lacton mit Kalilauge und Dimethylsulfat methyliert [3] so entsteht (neben anderen Produkten) eine Dimethoxytritansäure, die mit der oben beschriebenen identisch ist. Die kleinen Differenzen in den Schmelzpunkten der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Präparate (246° nach v. Liebig, 242° nach Kohlhaas, 239° nach Czechowski) sind belanglos, da schon beim, ja sogar kurz vor dem Schmelzen eine Abspaltung von Kohlendioxyd erfolgt, deren Betrag von der Schnelligkeit des Erhitzens abhängt.

[1] J. f. pr. Ch. [2] **72,** 114 (1905).

[2] J. f. pr. Ch. [2] **76,** 368 (1907); Ann. d. Chem. **360,** 200 (1908).

[3] H. v. Liebig, Ber. **37,** 4037 (1904) und Journ. f. pr. Ch. [2] **72,** 152 (1905); Kohlhaas, l. c. S. 11 und 24.

Versuche zur Entcarbonylierung der 2.4-Dimethoxytriphenylessigsäure.

1 g 2,4-Dimethoxytriphenylessigsäure wurde mit 10 ccm einer Mischung von 9 Gewichtsteilen Schwefelsäuremonohydrat mit 1 Gewichtsteil Eisessig übergossen. Schon in der Kälte trat eine starke Gasentwicklung ein, die im Laufe einer halben Stunde beendet war. Nach dem Aufhören der Kohlenoxydentwicklung wurde die dunkelrote Lösung vorsichtig in kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine schmutzigweiße Masse ausschied, die, abfiltriert und auf Porzellan getrocknet, bei längerem Stehen im zerstreuten Tageslichte sich rötlich färbte. In den üblichen organischen Lösungsmitteln war sie leicht löslich, vor allem in Eisessig, von dem sie mit roter Farbe leicht aufgenommen wurde. Sie schied sich daraus in farblosen, gut ausgebildeten Krystallen aus, die sich aber gleichfalls an der Luft bald rötlich färbten. Sie schmolzen unscharf zwischen 175° und 185°.

Durch weiteres Umkrystallisieren z. B. aus Methylalkohol + Wasser, wurde der Schmelzpunkt nicht verbessert. Mehrere Verbrennungen ergaben schwankende Zahlen:

Gefunden:

	I.	II.	III.
C =	77,55 %	79,87 %	77,08 %
H =	6,00 %	6,39 %	6,16 %

aus Methylalkohol + H_2O.

	IV.	V.
C =	76,16 %	76,55 %
H =	6,27 %	6,18 %

aus Eisessig.

Berechnet für $C_{21}H_{20}O_3$:

C = 78,75 %
H = 6,25 %

Versuche, einen etwaigen Gehalt an Krystalleisessig oder Methylalkohol nachzuweisen, blieben erfolglos. Da nun das erwartete 2.4-Dimethoxytriphenylcarbinol von Kauffmann und Pannwitz [1] aus 2.4-Dimethoxybenzophenon und Brombenzol (nach Grignard) dargestellt worden ist und den Schmelzpunkt 138° besitzt, so war es klar, daß die Entcarbonylierung in diesem Falle anormal verlaufen war. Die nächstliegende Annahme war, daß die Eisessigschwefelsäuremischung eine partielle Entmethylierung bewirkt hätte. Dafür sprach besonders, daß eine quantitative Methoxylbestimmung mit Jodwasserstoffsäure und Essigsäureanhydrid eine viel zu geringe Methoxylzahl für das fragliche Produkt ergeben hatte :

0,1966 g Substanz gaben
0,2271 g Silberjodid.

Gefunden :

15,27 % CH_3O

Berechnet

für $C_{19}H_{14}C(OCH_3)_2$, 19,37 % CH_3O

für $C_{20}H_{17}O_2(OCH_3)$ 10,61 % CH_3O

Aber auch, als zur Entcarbonylierung konzentrierte Schwefelsäure allein verwendet wurde, wurde das erwähnte rätselhafte Produkt und zwar in noch besserer

[1] Ann. **344**, 46 (1910).

Ausbeute erhalten. Daher wurde nun eine quantitative Kohlenoxydabspaltung in der Seite 37 besprochenen Weise durchgeführt. Sie zeigt deutlich, daß die Reaktion in diesem Falle in der Tat nicht quantitativ, also anormal verläuft:

I. 0,2130 g Substanz gaben (nach Abzug der beigemengten Luft)
8,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15,4° und 708 mm Druck.

II. 0,2300 g Substanz gaben
16 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15° und 706 mm Druck.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:
	I.	II.	
CO	4,57 %	5,02 %	8,33 % CO

Die isomere 2.5-Dimethoxytriphenylessigsäure hatte nahezu die berechnete Kohlenoxydzahl ergeben (S. 40).

Ganz besonders muß hervorgehoben werden, daß die Entcarbonylierung der 2.4-Dimethoxy-triphenylessigsäure bereits mit dem gewünschten Erfolge ausgeführt worden ist, was ich leider erst nach dem Abschluß meiner Versuche bemerkte: Kohlhaas[1] hat sie unter Verwendung von nur 5 ccm reiner Schwefelsäure auf 1 g der Dimethoxyverbindung durchgeführt und ein bei 135° schmelzendes Carbinol erhalten, das sich beim Stehen an der Luft gelbrot färbte.

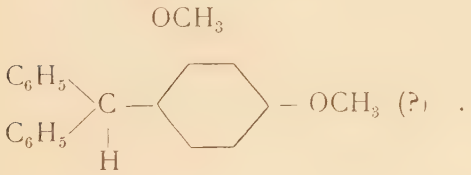
Erinnert man sich der unerwartet großen Unbeständigkeit des 2.4-Dioxytriphenylcarbinols von Baeyer (Seite 63), so erscheint es weniger sonderbar, daß ich

[1] Dissertation, Marburg, 1905, S. 12 und 27.

das entsprechende Dimethoxyderivat bis jetzt nicht erhalten konnte. Besonders verdient erwähnt zu werden, daß bei der Entcarbonylierung der 2.4-Dioxysäure mit konzentrierter Schwefelsäure der Geruch des Resorcindimethyläthers sehr deutlich zu bemerken war, was auf eine Spaltung des entsprechenden Carbinols hindeutet. Damit ist eine Beobachtung von Pannwitz gut vereinbar, der in seiner Dissertation [1] über dieses Carbinol schreibt:

« In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit dunkelroter Farbe und fällt bei Wasserzusatz wieder unverändert aus. Setzt man jedoch der Schwefelsäurelösung einige Tropfen Wasser zu und erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, so tritt Spaltung des Carbinolmoleküls ein und es macht sich der charakteristische Geruch des Resorcindimethyläthers bemerkbar. »

Reduktionsversuch,



In der Hoffnung, durch Reduktion des Entcarbonylierungsproduktes Aufklärung über seine Natur zu erhalten, wurde 1 g desselben mit 15 ccm 95 %-iger Essigsäure und 2 g Zinkstaub so lange unter Rückfluß in gelindem Sieden erhalten, bis die anfangs rötlich gefärbte Lösung fast farblos geworden war, was in etwa

[1] Stuttgart, 1910, Seite 40. Nach Baeyer (Ann. **372,** 88 [1910]) ist auch das entsprechende Dioxycarbinol auffallend leicht spaltbar.

$^3/_4$ Stunden eintrat. Nun wurde die Flüssigkeit vom ungelösten Zinkstaub noch heiß abfiltriert und dieser mit etwas Essigsäure ausgekocht. Die vereinigten Filtrate wurden sofort mit viel Wasser versetzt und der ausfallende Niederschlag abgesaugt. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 0,7 g. Der erhaltene Körper besitzt ein großes Krystallisationsvermögen; er läßt sich z. B. aus Eisessig in sehr schön ausgebildeten, schneeweißen Prismen erhalten. Auch aus Methylalkohol krystallisiert er gut, und zwar in rhomboedrischen, weißen Prismen. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Körpers liegt bei 150–51°. Er löst sich beim Zerreiben mit kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grünlichgelber Farbe. Auch nach dem Auskochen mit verdünnter Natronlauge gab das getrocknete Produkt mit konzentrierter Schwefelsäure die gleiche Färbung. Die farblose kalte Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz eines Tropfens rauchender Salzsäure orangerot.

Die Analyse der bei 60° getrockneten Verbindung stimmt auf ein Dimethoxy-triphenylmethan.

0,1896 g Substanz gaben
0,5604 g Kohlendioxyd und
0,1089 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2$:
83,25 % C	82,89 % C
6,59 % H	6,57 % H

Die vorliegende Verbindung ist wider Erwarten nicht identisch mit dem 2.4-Dimethoxytriphenylmethan, das Kohlhaas[1] durch Abspaltung von Kohlen-

[1] Dissert. Marburg, 1905, S. 12 und 26.

dioxyd aus der entsprechenden Triphenylessigsäure, ferner Hugo Kauffmann und Pannwitz [1] durch Reduktion des Carbinols dargestellt haben. Um einen direkten Vergleich beider Substanzen zu ermöglichen, wurde das Carbinol und das Methan (Schmp. 124°) nach der Vorschrift von Kauffmann und Pannwitz dargestellt und deren Angaben bestätigt gefunden. Da gerade in der Triphenylmethanreihe öfters Körper in verschiedenen, anscheinend allomorphen Modifikationen von verschiedenen Schmelzpunkten erhalten worden sind, so erschien die Möglichkeit nicht ganz ausgeschlossen, daß auch das hier vorliegende Reduktionsprodukt eine zweite Form des 2.4-Dimethoxytriphenylmethans vorstellte. Das isomere 2.5-Dimethoxytriphenylmethan existiert ja nach Kauffmann und Grombach auch in zwei Modifikationen von den Schmelzpunkten 104° und 84° (Seite 48).

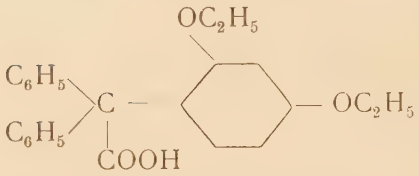
In dieser Erwägung wurde versucht, das Produkt vom Schmelzpunkt 150–151° dadurch in das Methan vom Schmelzpunkt 124° überzuführen, daß man die kalte übersättigte Lösung des ersteren mit einigen Kryställchen des letzteren impfte. Der Erfolg war aber negativ. Es krystallisierte das bei 150° schmelzende Produkt aus. [2]

[1] Ber. **43,** 1210 (1910).

[2] Ob dasselbe etwa ein Analogon des p-Benzhydryl-tetraphenylmethans [Ber. **41,** 2421 (1908)] vorstellt, soll noch untersucht werden. Vrgl. S. 82.

Kondensation von Benzilsäure mit Resorcindiäthyläther:

2.4-Diäthoxytriphenylessigsäure,



Die Entcarbonylierung der oben beschriebenen 2.4-Dimethoxytriphenylessigsäure hatte zu unbefriedigenden Resultaten geführt (Seite 70). Das konnte Zufall sein. Infolgedessen war es erwünscht, eine analoge Alkoxysäure in der gleichen Richtung zu untersuchen. Die einfachste der hier in Betracht kommenden Säuren war eine Diäthoxytriphenylessigsäure, deren Bildung aus Resorcindiäthyläther und Benzilsäure in der gleichen Weise zu erwarten war wie die Entstehung der analogen Säure aus dem Resorcindimethyläther. Zwar war Graf Rostworowski[1] bei der Entcarbonylierung der p-Äthoxytriphenylessigsäure Schwierigkeiten begegnet, die ihm bei der gleichen Reaktion mit der p-Methoxytriphenylessigsäure nicht vorgekommen waren. Allein es ließ sich nicht ohne weiteres annehmen, daß solche Anomalien auch bei einer Diäthoxysäure auftreten müßten. So wurde Benzilsäure mit Resorcindiäthyläther kondensiert.

Eine auf dem Wasserbade unter Rückfluß kochende Lösung von 1 g Benzilsäure (1 Mol.) und 0,7 g Resorcin-

[1] Diss. Freiburg (Schweiz), S. 43 ff. (1911).

diäthyläther (1 Mol.) in 20 ccm trockenem Benzol wird allmählich mit 1,7 g = 0,7 ccm wasserfreiem Zinntetrachlorid (1 ½ Mol.) versetzt und das Reaktionsgemisch im ganzen 20–25 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten, wobei es sich dunkelbraun färbt.

Nach dem Erkalten wird das Gemisch in einem Scheidetrichter erst mit stark verdünnter Salzsäure und dann mit reinem Wasser wiederholt ausgeschüttelt, um das Zinntetrachlorid zu entfernen. Der zurückbleibenden Benzolschicht wird durch verdünnte, etwa 6 bis 10 %-ige Sodalösung (von 40–50°) die entstandene tertiäre Säure entzogen. Die beiden Schichten werden getrennt und die Lösung nach dem Filtrieren und Erkalten mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Die Säure fällt in weißen Flocken aus. Sie wird nun abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet. Sie wog 1,5 g. Zur Krystallisation wurde sie in Benzol gelöst, worin sie leicht löslich ist ; sie schied sich hieraus auf Zusatz von Ligroin in weißen Prismen aus. Da der Schmelzpunkt des Produktes noch nicht befriedigend war, so wurde es noch aus 96 %-igem Alkohol umkrystallisiert und schmolz dann konstant bei 189–190° nach kurz vorhergehendem Erweichen. Die Säure ist in siedendem absolutem Alkohol ziemlich löslich und krystallisiert daraus in wohlausgebildeten Krystallen, die verschiedene Formen aufweisen, jedoch alle rhomboedrisch zweiachsig sind. In siedendem Benzol ist die Verbindung leicht löslich, ebenso in siedendem Eisessig, woraus sie in prismatischen Täfelchen auskrystallisiert. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird sie unter Kohlenoxydentwicklung mit roter Farbe aufgenommen, die einen Stich ins Bräunliche aufweist. Die Analyse der bei 80° getrockneten, aus Alkohol krystallisierten Säure führte zu folgenden Zahlen :

0,1926 g Substanz gaben
0,5390 g Kohlendioxyd und
0,1140 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_4$:
76,33 % C	76,59 % C
6,57 % H	6,38 % H

Die Zusammensetzung und das Verhalten des Produktes entsprechen der gewünschten 2.4-Diäthoxytriphenylessigsäure. Sie löst sich in sehr verdünnter Sodalösung schon in der Kälte. Aus konzentrierter Lösung läßt sich das Natriumsalz durch vorsichtigen Zusatz von Kochsalzlösung aussalzen und zwar in mikroskopischen, sternförmig vereinigten Nädelchen. Das Ammoniumsalz fällt aus ammoniakalischer Lösung auf Zusatz von Salmiak in weißen Nädelchen aus, die selbst bei hundertfacher Vergrößerung noch klein erscheinen und in heißem Wasser nicht ohne Hydrolyse löslich sind.

H. v. Liebig[1] hat bereits eine Diäthoxytritansäure beschrieben, die er durch Äthylierung des 2.4.-Dioxytritansäurelactons (neben einer Tri- und einer Monoäthylverbindung) in sehr geringer Ausbeute erhalten hatte. Sie schmolz nach « schwieriger Reinigung » bei 181° bis 182° und enthielt der Analyse zufolge ein Molekül Wasser. Vermutlich ist diese Säure mit der oben beschriebenen identisch.

Versuche, die vorliegende Säure durch Entcarbonylierung in das entsprechende Carbinol zu verwandeln und dieses mit Zinkstaub und Eisessig zum Methan zu reduzieren, führten zwar zu Produkten, die frisch dargestellt, rein weiß erschienen. Allein sie erwiesen sich

[1] J. f. pr. Ch. [2] **72,** 155 (1905).

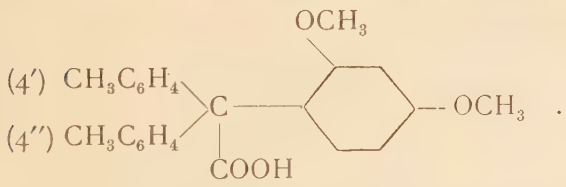
als so veränderlich, daß sie sich schon beim Trocknen im Exsikkator über Calciumchlorid röteten, das vermeintliche Carbinol sogar binnen kurzer Zeit. Das erwartete Methan ergab denn auch bei der Analyse Zahlen, die vorläufig gar nicht zu deuten sind,

Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{24}O_2$:
92,14 % C	83,39 % C
6,47 % H	7,22 % H

jedoch auf das Vorliegen eines verunreinigten Kohlenwasserstoffes hinweisen. Nähere Angaben hierfür werden absichtlich unterlassen, da die Untersuchung zu keiner Aufklärung der Verhältnisse geführt hat, also nicht als abgeschlossen gelten darf.

Kondensation von p_2-Tolilsäure mit Resorcindimethyläther:

4′.4″-Dimethyl-2.4-dimethoxytriphenylessigsäure,



Zu einer auf dem Wasserbade unter Rückfluß siedenden Lösung von 3 g Tolilsäure (1 Mol.) und 1,6 g Resorcindimethyläther (1 Mol.) in 50 ccm Benzol wurden allmählich 1,1 ccm (etwa 2,7 g) Zinntetrachlorid (1 Mol.) hinzugefügt. Die Mischung nahm sofort eine tief rote Färbung an, die bei weiterem Erhitzen noch dunkler

wurde. Nach $^1/_4$-stündigem Kochen ist die Reaktion beendet. Man muß hierbei darauf achten, das Reaktionsgemisch nicht viel länger als angegeben zu kochen, da sonst sich eine zähe, harzige Masse im Kolben absetzt, deren Bildung die Ausbeute wesentlich verschlechtert. Wird das Gemisch in der wiederholt angegebenen Weise aufgearbeitet, so erhält man die entstandene Säure in schneeweißen Flocken. Das Rohprodukt (3,5 g = 76 % der theoretisch möglichen Menge) krystallisiert aus Methylalkohol, in welchem es beim Erhitzen ziemlich leicht löslich ist, auf Zusatz von etwas heißem Wasser in farblosen, mikroskopischen Prismen. Die Verbindung schmilzt ziemlich scharf bei 221°, doch nicht klar. Die Trübung nimmt bei weiterem Erhitzen anscheinend sogar zu. Um 245° wurde der Beginn einer Gasentwicklung beobachtet, und erst bei 270° war die Schmelze vollkommen klar. Die Verbindung ist schwer löslich in Methylalkohol, aus dem sie in mikroskopischen, meist zu Aggregaten vereinigten farblosen Prismen oder Täfelchen krystallisiert. In Aceton ist sie schon in der Kälte leicht löslich, kaum in Ligroin. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit bräunlichroter Farbe aufgenommen.

Analyse der lufttrockenen Säure:

0,1878 g Substanz gaben
0,5264 g Kohlendioxyd und
0,1102 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{24}H_{24}O_4$:
76,44 % C	76,59 % C
6,52 % H	6,38 % H

Die in der Überschrift gegebene Konstitutionsformel der Säure ist der des entsprechenden Benzilsäureabkömmlings (S. 66) analog angenommen.

Die Säure löst sich sowohl in verdünnter Sodalösung als in Ammoniakwasser, falls man keinen Überschuß an Soda, beziehungsweise Ammoniak hinzugibt. Die entsprechenden Salze sind nämlich darin schwer löslich. Sie können durch Zusatz einiger Tropfen Kochsalz-, beziehungsweise Salmiaklösung in weißen Prismen ausgesalzen werden.

Anhydrid aus 4′.4″-Dimethyl-2.4-dimethoxy-triphenylessigsäure,

$C_{46}H_{46}O_5$.

Wird 1 g der eben beschriebenen Säure mit ungefähr 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so beginnt alsbald schon bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Kohlenoxydentwicklung, und die Säure geht mit roter Färbung in Lösung. Nach 30–45 Minuten ist die Reaktion beendet, und man erhält eine klare Lösung, aus der man beim Umschwenken kein Gas mehr entweichen sieht. Sie wird nun allmählich in dünnem Strahle unter starkem Umrühren in die zwanzigfache Menge Wasser gegossen, wobei sich ein schmutzigweißer, flockiger Körper ausscheidet. Er wird abfiltriert, auf porösem Ton getrocknet und aus Aceton, in dem er schwer löslich ist, unter Zusatz von Wasser umkrystallisiert, wobei er in weißen, mikroskopischen Prismen erhalten wird.

Die Verbindung ist außerordentlich schwer löslich in kochendem Methylalkohol, leicht dagegen in kochendem Eisessig, in dem sie sich mit roter Farbe löst, deren Intensität durch Zusatz von Salzsäure stark zunimmt.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit roter Farbe, die einen Stich ins Bräunliche aufweist. Sie ist unlöslich in kochender verdünnter Kalilauge.

Zur Analyse I wurde das nur einmal aus Aceton + Wasser krystallisierte Produkt vom Schmelzpunkt 231° verwendet, während die Analysen II und III mit einem Präparat ausgeführt wurden, das noch einmal und zwar aus Aceton + Methylalkohol umkrystallisiert worden war, und das nun (nach ganz kurz vorhergehendem Erweichen) bei 235° schmolz. Beide Proben wurden bei 70° bis zur Konstanz getrocknet.

I. 0,1894 g Substanz gaben
0,5622 g Kohlendioxyd und
0,1231 g Wasser.

II. 0,1827 g Substanz lieferten
0,5436 g Kohlendioxyd und
0,1159 g Wasser.

III. 0,1868 g Substanz gaben
0,5584 g Kohlendioxyd und
0,1168 g Wasser.

Gefunden:

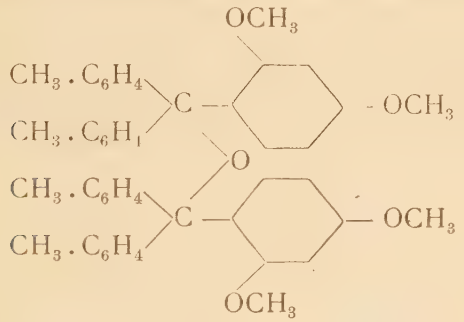
I.	II.	III.
80,95 % C	81,15 % C	81,52 % C
7,22 % H	7,04 % H	7,05 % H

Berechnet für $C_{46}H_{46}O_5$, $C_{23}H_{24}O_3$:

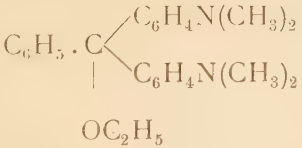
81,42 % C	79,31 % C
6,78 % H	6,89 % H

Wie man sieht, entsprechen die gefundenen Zahlen nicht der Zusammensetzung des zu erwartenden Car-

binols, sondern der eines Anhydrides dieses Carbinols. Die nächstliegende Vermutung war, daß sich hier ein ätherartiges Anhydrid gebildet hätte von der Formel:



Ein solcher Äther sollte sich aller Wahrscheinlichkeit nach beim Kochen mit verdünnten Säuren leicht spalten lassen. Man weiß von einer Reihe von einfachen Carbinoläthern, daß sie sich ganz außerordentlich leicht bilden, aber auch ebenso leicht durch Säuren wieder zerfallen. So hat Otto Fischer[1] gezeigt, daß das Tetramethyl-p_2-diaminotriphenylcarbinol schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol, ja schon beim längeren Stehen seiner alkoholischen Lösung in einen Äthyläther von der Formel:



übergeht.

In einer späteren Abhandlung[2] sagen O. Fischer

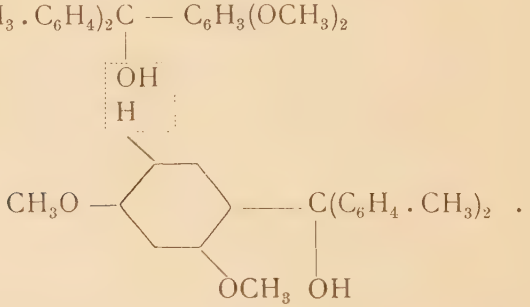
[1] Ber. **33,** 3356 (1900).

[2] Chem. Centrabl. **1902,** I, 471; vrgl. auch die analogen Beobachtungen von Bayer und Villiger, Ber. **36,** 2786 (1903), und Gomberg, ebenda, S. 384, Anm. 4.

und R. Weiß, daß dieser und ähnliche Carbinoläther im feuchten Zustande durch Säuren, selbst Essigsäure und Kohlensäure (!), gebläut, d. h. hydrolysiert werden.

Mit Rücksicht hierauf wurde das vorliegende Anhydrid mit verdünnter Schwefelsäure gekocht. Es erwies sich aber selbst nach sechsstündigem Erhitzen als unverändert, kann daher wohl nicht als Carbinoläther betrachtet werden.

Möglicherweise erfolgt seine Bildung in der Art, daß zwei Moleküle des primär gebildeten Carbinols sich im Sinne des folgenden Schemas kondensieren:



Tschitschibabin[1] hat nämlich gezeigt, daß durch eine derartige Kondensation und gleichzeitige Reduktion Triphenylcarbinol in p-Benhydryl-tetraphenylmethan $(C_6H_5)_3C.C_6H_4 - CH(C_6H_5)_2$, übergehen kann.

Danach würde hier ein komplizierteres Carbinol vorliegen, das als solches reduzierbar sein sollte. In der Tat entfärbt sich die rote Lösung des Körpers in Eisessig beim Kochen mit Zinkstaub. Das Reduktionsprodukt wurde bisher nicht in solchen Mengen erhalten, die seine Charakterisierung erlaubt hätten.

[1] Ber. **37**, 4709 (1904) und **41**, 2421 (1908).

Lebenslauf.

Ich, Karl-Boromeus Czechowski, wurde am 2. November 1888 zu Paldęzie Kościelne (Prov. Posen) als Sohn des Józef Czechowski und seiner Ehefrau Maria geb. Lewandowska geboren. Anfangs besuchte ich die Schule meines Geburtsortes, dann die Mittelschule zu Inowrazlaw, um, nachdem ich ein Jahr Privatunterricht genommen hatte, in das Gymnasium zu Wongrowitz (Prov. Posen) einzutreten. Schließlich siedelte ich auf das Gymnasium zu Frankfurt an der Oder über, von wo aus ich im Oktober 1908 die Universität Freiburg in der Schweiz bezog, um mich dem Studium der Naturwissenschaften, besonders dem der Chemie zu widmen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren :

Baumhauer, Bistrzycki, v. Estreicher, de Girard, Gyr, Gockel, v. Kowalski.

Allen meinen hochverehrten Lehrern sei auch hier mein innigster Dank ausgesprochen.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei. — 13.